Über die

Carbanilidbildung und Acetylierung

von

1,3-Dicarbonylverbindungen.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Richard Stein

aus München.

München

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse 1

1905.

Über die

Carbanilidbildung und Acetylierung

von

1,3-Dicarbonylverbindungen.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Richard Stein

aus München.

München

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse 1

1905.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549027_0228

Meiner Mutter
in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdozent Dr. Walter Dieckmann, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Prof. Dr. Adolf Ritter v. Baeyer für das meinem Studium entgegengebrachte Interesse meinen besten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Theoretischer Teil 9
Praktische Versuchsanordnung 32
Experimenteller Teil 35
A. Versuche mit Phenyl-i-cyanat 35
Einwirkung von $C_6H_5N{=}C{=}O$ auf Acyklische 1,3-Dicarbonylverbindungen
Acetessigester 35
Benzylacetessigester 36
Benzoylaceton 38
Acetylaceton 40
Malonester 41
Einwirkung von $C_6H_5N{=}C{=}O$ auf Oxymethylenverbindungen
Oxymethylenacetessigster 43
Umlagerung des O-Carbanilides des Oxymethylenacetophenons in das C-Carbanilid des Oxymethylenacetophenons . 44
Einwirkung von $C_6H_5N{=}C{=}O$ auf cyklische 1,3-Dicarbonylverbindungen
Phloroglucindicarbonsäureester 45
Dimethyl- und Phenyldihydroresorcin 47
Einwirkung von $C_6H_5N{=}C{=}O$ auf Phenylmethylpyrazolon . . 49
B. Versuche mit Essigsäureanhydrid 52
Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf acyklische 1,3-Dicarbonylverbindungen:
Acetessigester-Umlagerungsversuche von O-Acetylacetessigester in den C-Acetylacetessigester 52
Malonester 54
Benzoylessigester 54
Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf cyklische 1,3-Dicarbonylverbindungen:
Dimethyldihydroresorcin und Phenyldihydroresorcin . . 55
Umlagerungsversuche der O-Acetyldihydroresorcine in die
C-Acetyldihydroresorcine 56
O-Acetyldimethyldihydroresorcin 56
C-Acetyldimethyldihydroresorcin. — Einige Derivate desselben 57
O-Acetylphenyldihydroresorcin 61
C-Acetylphenyldihydroresorcin. — Einige Derivate desselben 62
Analogie des C-Acetyldiketohydrindens mit den C-Acetyldihydroresorcinen 65
Anhang. 67
Versuche, die Claisen'sche Umlagerung der O-Acetylderivate des Acetessigesters in die isomeren C-Acetylderivate betreffend . . 67

Theoretischer Teil.

Das Phenyl-i-cyanat ist zuerst von Goldschmidt und Meifsler zur Konstitutionsbestimmung tautomerer 1,3-Dicarbonylverbindungen angewandt und empfohlen worden [1]). Diese Forscher gingen dabei von der Voraussetzung aus, dafs das Phenyl-i-cyanat als typisches Reagens auf die Hydroxylgruppe nur mit den hydroxylhaltigen Enolformen — nicht aber mit den Ketoformen — reagieren könne und diese in O-Carbanilide überführen müsse.

Besonderen Wert mafsen sie der Phenyl-i-cyanatreaktion bei in der Annahme, dafs die Umlagerungen tautomerer Verbindungen durch die Mitwirkung von Elektrolyten bedingt und daher bei der Einwirkung von Phenyl-i-cyanat ausgeschlossen wären.

Auf Grund dieser Annahme schrieben sie den mit Phenyl-i-cyanat reagierenden Verbindungen, wie Phloroglucin, Phloroglucintricarbonsäureester, Dichlorhydrochinondicarbonsäureester die Enolformel, den nicht mit Phenyl-i-cyanat reagierenden Verbindungen, wie Succinylobernsteinsäureester die Ketoformel zu.

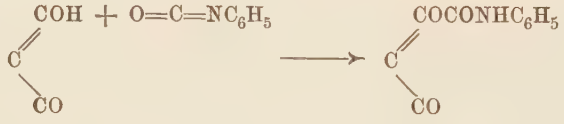
Obgleich die eingehende Erforschung tautomerer Verbindungen und besonders der isolierbaren desmotrop-isomeren Formen später ergeben hat, dafs Umlagerungen entgegen der von Goldschmidt und Meifsler gemachten Annahme auch in Abwesenheit von Elektrolyten in flüssigem oder gelöstem Zustande besonders unter Temperatureinflüssen möglich sind, hat sich doch bei Vergleich solcher desmotropisomeren Formen das Phenyl-i-cyanat in manchen Fällen als Reagens auf die Hydroxylformen im Sinne Goldschmidts bewährt.

---

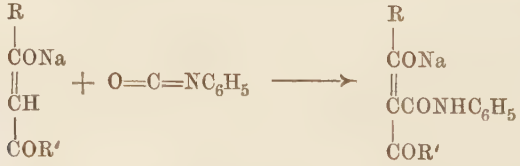
1) Ber. 23, 253.

So reagiert nach den Versuchen von W. Wislicenus[1]) nur der auf Grund seines sonstigen Verhaltens als Enolform aufgefafste α-Ester und ebenso von den desmotrop-isomeren Acetylangelikalactonen nur die Enolform mit Phenyl-i-cyanat unter Bildung von O-Carbanilid. Dasselbe konstatierte Manasse und Samuel[2]) bei i-Campherchinon im Gegensatz zu seinem Isomeren, dem Campherchinon, und schliefslich Knorr[3]) bei den beiden desmotropen Angelikalactonen.

Nach diesen Erfahrungen wurde das Phenyl-i-cyanat als einziges Reagens aufgefafst, das mit Sicherheit Enolformen nachweisen liefse und allgemein nahm man im Einklang mit Goldschmidt an, dafs die Addition von 1,3-Dicarbonylverbindungen mit Phenyl-i-cyanat ausschlufslos analog der Addition von Alkoholen derart verliefe, dafs O-Carbanilide entstünden nach dem Schema:



An dieser Ansicht hielt auch Michael fest, während er andererseits die interessante Beobachtung machte, dafs die Natriumsalze der 1,3-Dicarbonylverbindungen auch die der Oxymethylenverbindungen sich unter Bildung von C-Carbaniliden an Phenylcyanat addieren[4]).



Als unzulässig erwies sich die Goldschmidt'sche Annahme über die Phenyl-i-cyanatreaktion als sich zeigte, dafs auch freier Acetessigester sich an Phenyl-i-cyanat nicht im Sinne der Goldschmidtschen Ansicht unter Bildung von O-Carbanilid, sondern unter Bildung von C-Carbanilid addiert[5]). Das hiebei erhaltene Produkt erwies sich

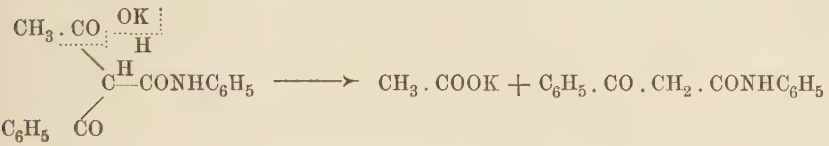
---

1) Ann. 291, 198.
2) Samuel, Diss. München 1899. Manasse und Samuel, Ber. 35, 3839.
3) Ann. 303, 133.
4) Journ. f. prakt. Chemie 35, 451; 60, 316; Ber. 29, 1794.
5) Dieckmann, Ber. 33, 2002.

identisch mit dem bereits von Michael (s. o.) aus Natriumacetessigester dargestellten Acetylmalonanilidsäureester[1]).

Dieckmann und Hoppe stellten weiterhin fest[2]), dafs eine Reihe acyklischer 1,3-Dicarbonylverbindungen analog reagierten[3]) wie Acetessigester, dafs dagegen Oxymethylenverbindungen sich in freier Form mit Phenyl-i-cyanat zu O-Carbaniliden, als Natriumsalze zu C-Carbaniliden vereinigten. Die Unterscheidung der O-Carbanilide von den C-Carbaniliden war in folgender Form möglich:

Die C-Carbanilide besitzen Säurecharakter, sind daher in Alkali löslich, geben Eisenchloridreaktion in alkoholischer Lösung und zum Teil auch unlösliche Kupfersalze. Bei der Spaltung mit Alkali wird der am stärksten saure Rest, nicht aber die Carbanilidgruppe abgespalten.



Ganz anders verhalten sich die O-Carbanilide. Es sind dies neutrale Verbindungen, die infolgedessen weder unzersetzlich alkalilöslich sind, noch Kupfersalze oder Eisenchoridreaktion geben. Behandeln mit Alkali bewirkt bei ihnen leicht eine Rückbildung in die ursprüngliche 1,3-Carbonylverbindung unter Abspaltung des Carbanilidrestes als Phenyl-i-cyanat, das dann unter Einfluſs von Wasser in Diphenylharnstoff oder mit Alkohol in Phenylurethan übergeht.

Bei den Versuchen über Einwirkung von Phenyl-i-cyanat auf acyklische 1,3-Dicarbonylverbindungen sind Dieckmann und Hoppe der auffälligen Erscheinung begegnet, dafs die Reaktionen unter anscheinend den gleichen Bedingungen mitunter aufserordentlich verschieden verliefen, in einigen Fällen sogar ganz ausblieben. Eine Verfolgung dieser Beobachtung ergab, dafs schon geringe Alkalibeimengungen auf den Reaktionsverlauf beeinflussend einwirken.

---

1) Kurz vorher haben auch Behrend und Mayer dieselbe Beobachtung gelegentlich der Untersuchung der Einwirkung von Phenyl-i-cyanat auf Amidokrotonsäureester gemacht. Ber. 33, 623; Ann. 314, 210.

2) Hoppe, Diss. München 1901; Ber. 37, 4627 ff.

3) Malonsäureester, Benzoylessigester, Acetylaceton, Benzoylaceton, Dibenzoylmethan.

Auch bei den Hydroresorcinen hat Hoppe beobachtet, dafs diese sowohl O- als auch C-Derivate zu bilden vermögen und kam zu der Ansicht, dafs die O-Derivate bei niederer, die C-Derivate bei höherer Temperatur entstehen[1]). Auch hier zeigte sich, dafs die Umlagerung der O-Derivate in die C-Derivate von der Mitwirkung von Alkali abhängig ist.

Meine Untersuchungen betreffs Einwirkung von Alkali oder alkalischer Agentien auf die Phenylcyanatreaktion der 1,3-Dicarbonylverbindungen ergaben, dafs der Verlauf all dieser Reaktionen von der Mitwirkung bzw. vom Ausschlufs von Alkali oder alkalischer Agentien abhängt und dafs diese Alkalibeeinflussung sich nicht bei allen 1,3-Dicarbonylverbindungen im gleichen Sinne äufsert.

Diese Verschiedenheit im Reaktionsverlauf führt zu der Einteilung der 1,3-Dicarbonylverbindungen in folgende drei Gruppen:

I. Acyklische Verbindungen vom Typus $R_1—CO—CH_2—R$

II. „ „ „ „ $H—CO—CH_2—R$ (Oxymethylenverbindungen)

III. Cyklische 1,3-Dicarbonylverbindungen (Hydroresorcine).

Bemerkenswert ist, dafs oft minimale Spuren von Alkali hinreichten, um eine fast vollständige Reaktion herbeizuführen.

Was die Resultate meiner Untersuchungen über die der Gruppe I angehörenden acyklischen 1,3-Dicarbonylverbindungen betrifft, so lassen sich diese zusammenfassen in folgendem Satz: „Acyklische 1,3-Dicarbonylverbindungen treten bei Mitwirkung von Alkali oder alkalischer Agentien (selbst von nur Spuren) unter C-Carbanilidbildung in Reaktion, während dieselbe bei völligem Alkaliausschlufs, selbst nach wochen- oder monatelangem Einwirken von Phenylisocyanat (bei gewöhnlicher Temperatur oder auch bei mäfsigem Erwärmen) vollständig ausbleibt."

Ein völliger Alkaliausschlufs und somit eine völlige Vermeidung von C-Carbanilidbildung ist ja schon infolge der Alkalität der Glasgefäfse[2]), des Staubes der Luft etc. praktisch schwer erreichbar.

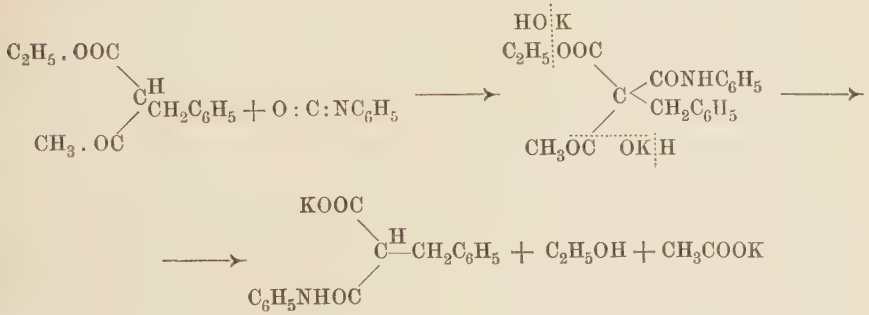
---

1) Hoppe, Diss. pag. 60ff. Die Unterscheidung der O-Carbanilide von den C-Carbaniliden ist in derselben wie bei den Oxymethylencarbaniliden oben erwähnten Form möglich.

2) Die Alkaliwirkung des Glases konnte durch einen Versuch nachgewiesen werden, wobei die Zutat von nur wenig mit Säure gereinigtem Natriumglaspulver zum Reaktionsgemisch zu einer C-Carbanilidbildung führte (Dieckmann, Ber. 37, 4629).

Durch äufserst sorgfältiges Arbeiten (Zusatz von etwas Salzsäure zum Phenylcyanat, sorgfältiges Reinigen der Gefäfse und Substanzen etc., siehe Näheres unter „praktische Versuchsanordnung“) läfst sich ein Alkaliausschlufs in dem Grade erreichen, dafs eine Reaktion selbst nach sehr langer Einwirkung kaum eintritt. Bei Zusatz der minimalsten Mengen alkalisch wirkender Agentien (wie Natriumacetat, Soda, Kupferacetessigester) war eine aufserordentliche Beschleunigung der Reaktion in allen Fällen deutlich nachweisbar.

Die Monoalkylderivate des Acetessigesters (und der acyklischen 1,3-Dicarbonylverbindung der Gruppe I) scheinen selbst bei Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel nur langsam mit Phenylcyanat zu reagieren. Beim Benzylacetessigester konnte der Beweis, dafs die Reaktion mit Phenyl-i-cyanat nicht ganz ausbleibt, dadurch erbracht werden, dafs durch Spaltung des Reaktionsgemisches die durch Abspaltung der Acetylgruppe von dem Benzylacetylmalonanilsäureester entstehende Benzylmalonanilsäure isoliert werden konnte.

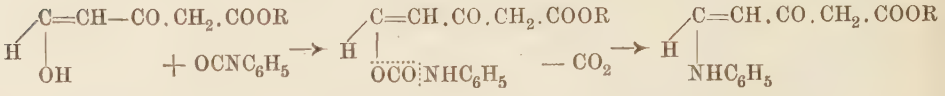


Auch hier konnte durch Alkalizusatz (Natriumacetat) eine wesentlich bessere Ausbeute erzielt werden, als bei den unter gewöhnlichen Bedingungen angestellten Versuchen.

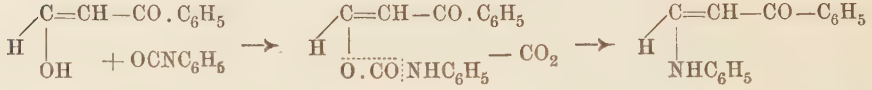
Während nun bei den der Gruppe I angehörenden Körpern eine Reaktion mit Phenyl-i-cyanat unter O-Carbanilidbildung niemals nachweisbar war, reagierten die freien Oxymethylenverbindungen (Gruppe II) mit Phenyl-i-cyanat nur unter O-Carbanilidbildung und zwar scheint auch hier diese O-Carbanilidbildung durch Mitwirkung von Alkali oder alkalischer Agentien bedingt zu sein.

Oxymethylenacetessigester trat mit Phenyl-i-cyanat unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen auch beim Erwärmen auf 100° und nach 1 Jahre langem Stehen nicht in Reaktion. Nach Zusatz von nur einer Spur Natriumacetat zu dem Reaktionsgemisch trat

fast sofort Erwärmung und heftige Kohlensäureentwicklung ein. Nach Beendigung der Reaktion konnte ein Körper isoliert werden, der identisch ist mit dem von Claisen bereits dargestelltem Anilid des Oxymethylenacetessigesters (aus Anilin und Oxymethylenacetessigester).



Es erinnert dieser Vorgang an die von Hoppe gemachte Beobachtung [1]), wo sich eine analoge Anilidbildung des Oxymethylenacetophenons neben der Bildung von O-Carbanilid vollzog.



Wir können daher bei unserer Reaktion mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dafs durch die Mitwirkung von Alkali primär eine Bildung von O-Carbanilid erfolgte (die ohne Alkali ausblieb), welche aber entweder infolge der zu grofsen Reaktionswärme, oder infolge der Nichtexistenzfähigkeit des O-Carbanilides durch Kohlensäureabspaltung in das Anilid überging. Ob ein O-Carbanilid unter den gleichen wie beim Oxymethylenacetophenon von Hoppe angestellten Versuchsbedingungen (Einwirkung von Phenyl-i-cyanat in ätherischer Lösung) darstellbar ist, bedarf noch der Untersuchung und würde zu entscheiden gestatten über die oben ausgesprochenen Vermutungen betreffs Zersetzung des primär gebildeten O-Carbanilides.

Die Wahrscheinlichkeit der Behauptung, dafs Oxymethylenverbindungen mit Phenyl-i-cyanat unter völligem Alkaliausschlufs nicht reagieren, wird noch wesentlich gestützt durch die von Dieckmann gemachten Beobachtungen [2]), wonach sorgfältig gereinigter Formylphenylessigester mit Phenyl-i-cyanat nur sehr langsame, bei Zusatz von etwas Natriumacetat jedoch sehr beschleunigte Bildung von O-Carbanilid erfährt. Das Verhalten der 1,3-Dicarbonylverbindung der Gruppe II gegen Phenyl-i-cyanat dürfte sich daher, wenn wir gleichzeitig auch die Hoppe'schen Versuche über das Verhalten der

---

1) Hoppe, Diss. pag. 33.
2) Ber. 37, 4630.

Oxymethylenverbindungen in Form ihrer Alkalisalze gegen Phenyl-i-cyanat ins Auge fassen, in folgender Form zusammenfassen lassen:

„Die 1,3-Dicarbonylverbindungen der Gruppe II reagieren in freier Form mit Phenyl-i-cyanat unter O-Carbanilidbildung, und zwar wird diese Bildung durch Mitwirkung alkalischer Agentien bedingt oder doch wesentlich beschleunigt. In Form ihrer Alkalisalze reagieren sie mit Phenyl-i-cyanat unter C-Carbanilidbildung."

Der Versuch, ein O-Carbanilid dieser Oxymethylenverbindungen in das entsprechende Isomere C-Carbanilid überzuführen, gelang beim O-Carbanilid des Oxymethylenacetophenons nach der Claisen'schen Umlagerungsmethode[1]) durch Erwärmen mit trockener Pottasche in ätherischer Lösung. Die Reaktion verlief ziemlich glatt und lieferte das von Hoppe[2]) bereits aus dem Natriumsalz des Oxymethylenacetophenons mit Phenyl-i-cyanat nach Michaels Verfahren[3]) dargestellte C-Carbanilid des Oxymethylenacetophenons:

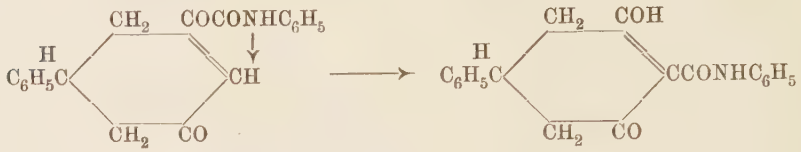
Es ist dies meines Wissens das erste Beispiel für eine Wanderung einer Acylgruppe von O an C bei Oxymethylenverbindungen.

Wie bei den Oxymetylenverbindungen konnten auch bei den zur Gruppe III gehörenden 1,3-Dicarbonylverbindungen (Dihydroresorcine) sowohl O- als auch C-Carbanilide mit Phenyl-i-cyanat erhalten werden — jedoch unter völlig anderen Bedingungen.

Hoppe hat aus den Hydroresorcinen (Phenyl- und Dimethyldihydroresorcin), wie schon oben mitgeteilt, mit Phenyl-i-cyanat bei niedriger Temperatur (40—50°) O-Carbanilide, beim Erwärmen auf höhere Temperatur jedoch C-Carbanilide erhalten. Eine genauere Untersuchung dieser Vorgänge ergab jedoch, dafs auch hier die Beimengung von Alkalispuren die Reaktion beeinflufst. Es zeigt sich, dafs, wenn man bei sorgfältigem Alkaliausschlufs arbeitet, auch bei höherer Temperatur (100°) die Bildung von C-Derivaten ausbleibt und nur die O-Carbanilide entstehen, welche jedoch bei Gegenwart

1) Claisen und Haase, Ber. 33, 3778.
2) Hoppe, Diss. pag. 40.
3) Ber. 29, 1794.

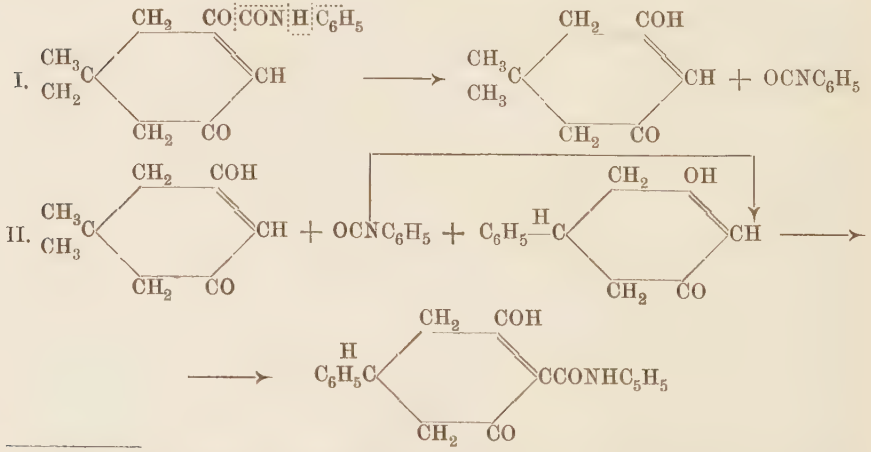
alkalischer Kondensationsmittel[1]) langsam schon bei 50°, schnell bei 100° Umlagerung in die C-Carbanilide erfahren[2]).



Hiebei drängte sich die interessante Frage auf, ob die Bildung der C-Derivate durch Umlagerung innerhalb desselben Moleküls (intramolekular) oder durch Abspaltung des Phenylcyanatrestes von Sauerstoff bei höherer Temperatur und Anlagerung an den Kohlenstoff vor sich ginge (intramolekular)[3]).

Letzteres wurde durch einen Versuch bestätigt:

Das O-Carbanilid des Dimethyldihydroresorcins wurde mit einer Spur Alkali und mit Phenyldihydroresorcin bei 100° erwärmt. Be einer intramolekularen Wanderung der Carbanilidgruppe — einem „Gleiten" des Carbanilides vom O an den C — müfste ausschliefslich das C-Carbanilid des Dimethyldihydroresorcins entstehen, währenp eine gleichzeitige Bildung des C-Carbanilides des Phenyldihydroresorcins nur durch intermolekularen Verlauf der Reaktion zu erklären ist



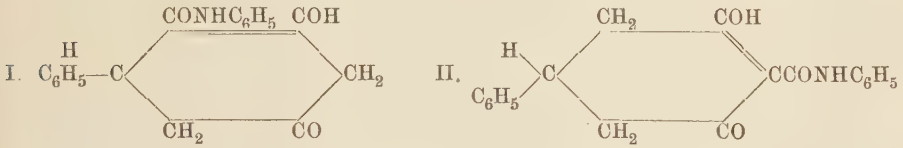
1) Auch Pyridin und Tripropylamin schienen analog zu wirken (Dieckmann, Ber. 37, 4630).

2) Vergl. d. oben beschr. Umlagerung d. O-Carbanilides d. Oxymethylenacetophenons in d. C-Carbanilid.

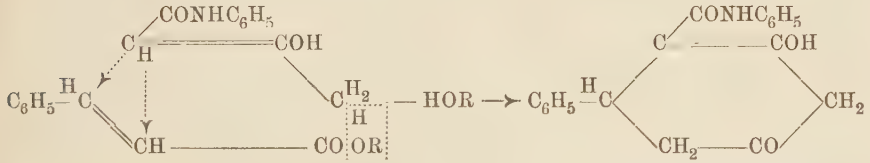
3) Vergl. spätere Untersuchung ders. Frage bei d. Umlagerung d. O-Diacetessigester in d. C-Diacetessigester mit Benzylessigester.

Bei dem Versuch wurde neben dem C-Carbanilid des Dimethyldihydroresorcins auch das C-Carbanilid des Phenyldihydroresorcins nachgewiesen und dadurch die Reaktion als intermolekular verlaufend charakterisiert.

Die Frage, welche von den beiden möglichen Stellen im Molekül des Phenyldihydroresorcins (und somit auch des Dimethyldihydroresorcins) durch den C-Carbanilidrest besetzt ist,



die extracarbonyle oder die intracarbonyle, konnte zugunsten letzterer Formel entschieden werden durch den Nachweis, dafs das vorliegende C-Carbanilid des Phenyldihydroresorcins verschieden ist von einem aus Zimmtsäureester und Acetessiganilid dargestellten Isomeren, dem zweifellos gemäfs seiner Bildungsweise die Formel I zukommt.



Die Versuche, betreffs Einwirkung von Phenyl-i-cyanat auf die Hydroresorcine (Gruppe III) führen zur Erkenntnis, dafs diese mit Phenyl-i-cyanat auch unter völligem Ausschlufs von Alkali unter O-Carbanilidbildung reagieren, die aber durch Einwirkung von Alkali (Erhitzen) in die entsprechenden C-Carbanilide umgelagert werden (vergl. Oxymethylenverbindungen).

Ähnlichen auf einen Einflufs von Alkali auf die Reaktionen hindeutenden Erscheinungen begegnet man beim Phloroglucin und Phloroglucindicarbonsäureester in ihrem Verhalten gegen Phenyl-i-cyanat.

Dieckmann hat gezeigt[1]), dafs Phloroglucin, welches unter Alkaliausschlufs bei 100 ° nicht oder schwer angegriffen wird, auf Zusatz einer Spur Soda bei 100 ° in kürzester Zeit unter Bildung eines als O-Tricarbanilid charakterisierten Körpers reagiert, völlig ver-

1) Ber. 37, 4632.

schieden von dem früher von H. Goldschmidt und Meifsler[1]) bei hoher Temperatur erhaltenen als Tricarbanilidphloroglucin angesprochenen Körper. Ein ähnliches Resultat erhielt ich, als ich Phloroglucindicarbonsäureester[2]) bei Gegenwart von etwas Natriumacetat längere Zeit auf 100° erwärmte. Während auch hier die Reaktion bei Ausschlufs von Alkali ausbleibt, erwies sich das entstandene Produkt als O-Tricarbanilid durch seine Unlöslichkeit in Alkali, Fehlen der Eisenchloridreaktion, leichte Spaltbarkeit in die Ausgangsprodukte; der Körper ist völlig verschieden von dem von Goldschmidt und Meifsler bei 200° erhaltenen Produkt.

Die im Vorangehenden mitgeteilten Versuche erweisen die zuerst von H. Goldschmidt ausgesprochene, inzwischen von verschiedenen Seiten angenommene Ansicht, dafs das Phenyl-i-cyanat ein sicheres Reagens auf die Enolform, nur mit dieser — immer unter Bildung von O-Carbanilid — reagiere und bei der Konstitutionsbestimmung tautomerer Verbindungen (speziell 1,3-Dicarbonylverbindungen) entscheidende Resultate gebe, als unhaltbar. Sie zeigen, dafs einerseits durchaus nicht alle Enole (wie z. B. Tricarbonylverbindungen) mit Phenyl-i-cyanat reagieren und dafs andererseits manche 1,3-Dicarbonylverbindungen unter Bildung von C-Carbaniliden — nicht O-Carbaniliden — in Reaktion treten. Sie erweisen weiter, dafs die Reaktion bis auf wenige Ausnahmefälle (z. B. Hydroresorcine) wenigstens bei nicht zu hoher Temperatur erst in Gegenwart von Alkali eintritt und in manchen Fällen (z. B. bei cyklischen 1,3-Diketonen) je nach den Versuchsbedingungen zu O- oder C-Carbaniliden führt.

Die der Phenyl-i-cyanatreaktion bisher eingeräumte prinzipielle Ausnahmestellung kann um so weniger aufrecht erhalten werden, als sich (siehe den zweiten Teil dieser Arbeit) völlig analoge Erscheinungen auch bei anderen Reaktionen, z. B. bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid, wiederfinden. Die Erfahrungen über den Verlauf der Addition von 1,3-Dicarbonylverbindungen an Phenyl-i-cyanat lassen sich kurz dahin zusammenfassen, dafs Verbindungen, die bei anderen Reaktionen, z. B. Alkylierung und Acylierung, O-Derivate bilden, auch mit Phenyl-i-cyanat (wenigstens primär) O-Carbanilide liefern, dafs dagegen Verbindungen, bei denen Alkylierung und Acylierung unter

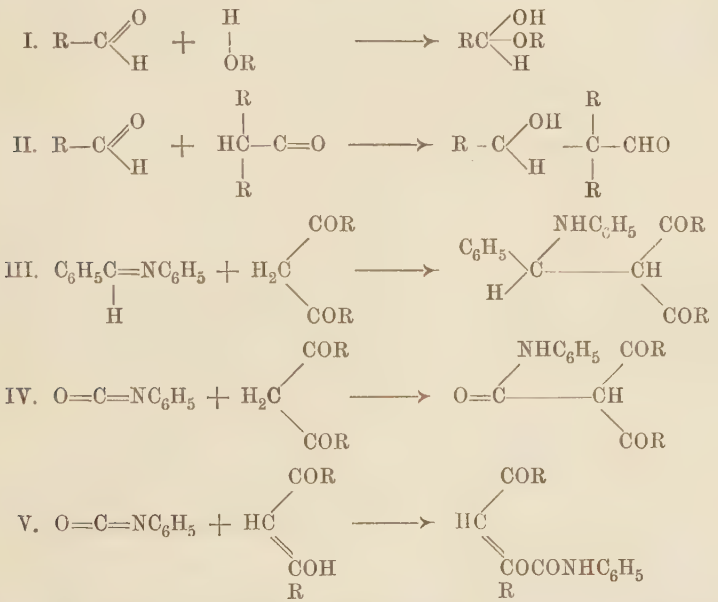
1) Ber. 33, 271.

2) Über die Charakterisierung des „Phloroglucintricarbonsäureesters“ als Phloroglucindicarbonsäureester vergl. Moore, Journ. chem. Soc. 85, 165, und Experimenteller Teil dieser Arbeit.

Bildung von C-Derivaten verläuft, auch mit Phenyl-i-cyanat zu C-Carbaniliden zusammentreten.

Als Vorzug der Phenyl-i-cyanatreaktion bleibt bestehen, dafs sie als einfacher Additionsprozefs unter Bildung nur eines einzigen Reaktionsproduktes verläuft und bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt. Mehr als andere kompliziertere Reaktionen läfst sie daher vielleicht Rückschlüsse auf die Konstitutionen der tautomeren Verbindungen in freiem Zustand möglich erscheinen.

Der Mechanismus der Phenyl-i-cyanatreaktion beruht zweifellos auf dem Additionsbestreben der im Molekül des Phenyl-i-cyanats enthaltenen Doppelbindungen und steht in nächster Beziehung zu zahlreichen ähnlichen Reaktionen, speziell den Additionsreaktionen der Carbonylverbindungen und ganz besonders des Benzalanilins, wie aus folgendem Reaktionsschema hervortritt:



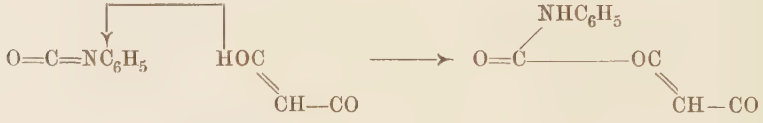
Wie nun manche dieser Reaktionen, z. B. die Aldolkondensationen, in der Regel nicht von selbst[1]), sondern nur unter Einwirkung von Kondensationsmitteln verlaufen, so scheint auch die Phenyl-i-cyanatreaktion nur in wenigen Fällen, z. B. bei den Hydroresorcinen und 1,3-Dicarbonylverbindungen mit ähnlich leicht beweglichem H-Atom,

1) Ausnahme: Die Kondensation von Oxymethylenessigester zu Trimesinsäureester.

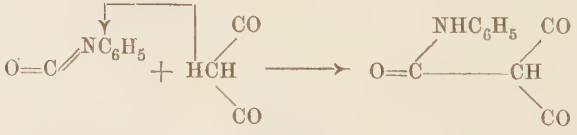
von selbst einzutreten, in den meisten Fällen aber eines Kondensationsmittels, besonders der Mitwirkung alkalischer Agentien, zu bedürfen.

Eine völlig befriedigende Erklärung für die Wirkungsweise dieser Kondensationsmittel ist ebenso wie in anderen Fällen kaum zu geben. Geht man von der Vorstellung aus, dafs der Addition von 1,3-Dicarbonylverbindungen an Phenyl-i-cyanat unter Carbanilidbildung die Lostrennung eines H-Atoms aus dem Molekül der 1,3-Dicarbonylverbindung vorangehen mufs, so läfst sich die beobachtete Alkaliwirkung vielleicht dahin erklären, dafs diese Lostrennung vom Wasserstoff durch die Gegenwart von Alkali bedingt oder doch wesentlich begünstigt wird.

Theoretisch ist diese Loslösung des Wasserstoffs entweder vom Sauerstoff (in der Enolform) oder vom Kohlenstoff (in der Ketoform) möglich. Wenn die Addition zur Bildung von O-Carbanilid führt, so findet die Reaktion ihre wohl eindeutige Erklärung durch die Loslösung des Wasserstoffs vom Sauerstoff, z. B.:

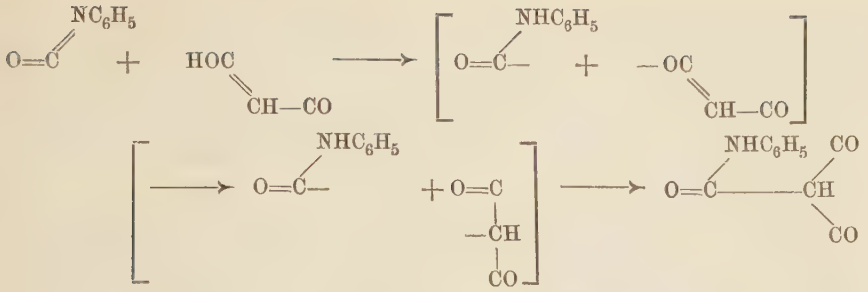


Tritt dagegen Addition unter Bildung von C-Carbanilid ein, so bleiben zwei Möglichkeiten: Entweder löst sich der Wasserstoff direkt vom intercarbonylen Kohlenstoff ab nach dem Schema:



oder aber die Loslösung des H erfolgt vom O (in der Enolform), der nach Abdissoziation des H entstehende Rest der 1,3-Dicarbonylverbindung lagert sich unter Verschiebung der freien Valenz vom O an den C um[1]), und der Zusammentritt mit dem —$CONHC_6H_5$-Rest vollzieht sich erst nach dieser Umlagerung:

1) Vergl. über derartige Vorstellungen W. Wislicenus, Brühl, Lapworth, Nef.



Eine Entscheidung zwischen den beiden für die C-Carbanilidbildung möglichen Hypothesen und damit eine Entscheidung der Frage, ob auch die Bildung von C-Carbanilid als Beweis für das Vorliegen von Enolform anzusehen ist, vermag das bisherige Beobachtungsmaterial nicht zu geben. Die Tatsache, dafs in bezug auf ihre Enolisierungstendenz so verschiedene 1,3-Dicarbonylverbindungen, wie Malonester einerseits, Acetylaceton andrerseits gegen Phenyl-i-cyanat das gleiche Verhalten zeigen, spricht zweifellos nicht dafür, dafs die Reaktion für die Enolform charakteristisch ist. Aus den unter C-Carbanilidbildung verlaufenden Reaktionen kann demnach ein Rückschlufs auf die Konstitution der freien 1,3-Dicarbonylverbindungen nicht gezogen werden; sie beweist nichts weiter, als die leichte Beweglichkeit des am intercarbonylen Kohlenstoff stehenden Wasserstoffs und bestätigt die auch bei anderen Reaktionen in Erscheinung tretende Neigung dieser Verbindungen zur Bildung von C-Derivaten.

Die bei der Addition von Phenyl-i-cyanat an 1,3-Dicarbonylverbindungen gemachten Beobachtungen legten die Frage nahe, ob auch die Reaktion von Essigsäureanhydrid mit 1,3-Dicarbonylverbindungen unter ähnlichen Bedingungen vor sich ginge. Die in dieser Beziehung gemachten Erfahrungen zeigen nun tatsächlich eine weitgehende Analogie mit den oben beschriebenen Phenyl-i-cyanatreaktionen.

Es ergab sich nämlich, dafs bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 1,3-Dicarbonylverbindungen (acyklische und cyklische) unter Mitwirkung kondensierender Agentien Bildung von C-Acetylderivaten stattfindet und ausbleibt, wenn alle diese kondensierenden Agentien ausgeschlossen werden.

Die Bildung von C-Derivaten neben den O-Derivaten bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 1,3-Dicarbonylverbindungen wurde schon mehrfach beobachtet[1]) und ist zur Entscheidung von Tautomerie-

1) v. Pechmann, Ann. 278, 223 ff. Bernhard, Ann. 282, 171.

fragen herangezogen worden. v. Pechmann erhält durch langandauerndes Kochen von Acetessigester mit Essigsäureanhydrid zum gröfsten Teil C-Acetylderivat und nur Spuren von O-Acetylderivat und schlofs daraus, dafs die Hydroxylgruppe beim Acetessigester zweifelhaft sei. Auf diese Arbeit v. Pechmanns werde ich in folgendem noch zurückkommen.

Diese Erscheinungen nun, dafs C-Acetylierung bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid nur durch kondensierende Agentien eintritt, zeigte sich am deutlichsten im Verhalten der Hydroresorcine gegen Essigsäureanhydrid.

Läfst man Essigsäureanhydrid unter völligem Ausschlufs von Kondensationsmitteln auf die Hydroresorcine einwirken, so entstehen ausschliefslich ihre neutralen O-Acetylderivate [1]). Diese O-Acetylderivate geben keine Eisenchloridreaktion, sind unlöslich in Alkali und lassen sich leicht wieder in Essigsäure und Hydroresorcine spalten; selbst durch andauerndes Kochen mit Essigsäureanhydrid erleiden sie keine Veränderung. Ihre isomeren C-Acetylhydroresorcine, die von diesen O-Acetylhydroresorcinen durchaus verschieden sind und infolge ihres charakteristischen Verhaltens, wie wir unten sehen werden, mit Sicherheit als ihre C-Derivate bezeichnet werden können, treten dagegen auf, wenn Essigsäureanhydrid bei Siedetemperatur und bei Gegenwart von Alkali (z. B. Natriumcetat) auf diese Hydroresorcine einwirkt. Bei genügend langer Einwirkung reichen, wie sich zeigte, Spuren von Alkali aus, um anscheinend unbegrenzte Mengen von Hydroresorcin vollständig in das C-Derivat überzuführen. Zwei Versuche, wobei bei jedem für sich eine der beiden Reaktionsbedingungen (Alkalianwesenheit, Reaktionsdauer) in übertriebenem Mafse angewandt wurde, zeigten einerseits, dafs bei Anwendung der berechneten Menge Alkali innerhalb kurzer Reaktionsdauer, andrerseits bei Anwendung von nur Spuren von Alkali dagegen aber innerhalb äufserst langer Reaktionsdauer in beiden Fällen die Ausbeute an rohem C-Derivat fast quantitativ war.

Unter den zur C-Derivatbildung notwendigen Bedingungen (Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Alkali) erwiesen sich auch die fertig gebildeten O-Acetylhydroresorcine in die C-Acetylhydroresorcine überführbar.

---

1) Vergl. Merling, Ann. 278, 20 ff. Bildung von O-Acetylhydroresorcin aus Hydroresorcin resp. Silbersalz mit Acetylchlorid.

Ebenso wie bei den Hydroresorcinen führten die mit anderen 1,3-Dicarbonylverbindungen, wie Acetessigester, Malonester, Benzylessigester und Benzoylaceton [1]) durchgeführten Versuche zu dem übereinstimmenden Resultat, dafs bei Ausschlufs von Alkali (resp. anderer Kondensationsmittel) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid die Bildung von C-Acetylderivat nicht eintritt, nur dafs bei ihnen im Gegensatz zu den Hydroresorcinen O-Acetylderivat gar nicht oder doch nur in sehr geringem Grade (Acetessigester, Benzoylaceton) gebildet werden.

v. Pechmann hat [2]), wie schon erwähnt, die scheinbar abweichende Beobachtung gemacht, dafs bei andauerndem Kochen von Acetessigester mit Essigsäureanhydrid reichliche Mengen von C-Diacetessigester gebildet werden. Wohl hat v. Pechmann erkannt [2]), dafs ein Zusatz von Natriumacetat beschleunigend auf die Reaktion einwirke, jedoch ohne hierin eine prinzipielle Bedeutung für den Reaktionsverlauf zu ersehen. Es läfst sich diese Beobachtung dahin deuten, dafs seine Versuche nicht unter besonders vorsichtigem Ausschlufs von Alkali ausgeführt wurden. Eine Wiederholung des v. Pechmann'schen Versuches unter mit gröfster Sorgfalt ausgeführtem Alkaliabschlufs [3]) ergab nur Spuren von C-Diacetessigester. Dafs die C-Derivatbildung hiebei nicht vollständig vermieden werden konnte, hat seinen Grund darin, dafs, wie meine Versuche zeigten, schon die Alkalität des Glases allein hinreicht, um bei längerem Erhitzen die Entstehung von C-Derivat herbeizuführen. Ebenso wie bei den mit Phenylcyanat angestellten Versuchen bot auch hier ein völliger Alkaliausschlufs nicht unerhebliche Schwierigkeiten [3]).

Während nun die bisher untersuchten 1,3-Dicarbonylverbindungen durch Essigsäureanhydrid bei Ausschlufs von Alkali — abgesehen von den in einigen Fällen eingetretenen minimalen Bildungen von O-Acetylderivaten — auch bei längerem Erhitzen nicht angegriffen wird, wird durch Beimengung von etwas Alkali zu dem Acetylierungsgemisch in allen Fällen eine Reaktion eingeleitet, welche zweifellos primär zur Bildung von C-Derivaten führt. Diese normale Reaktion wird jedoch dadurch kompliziert, dafs die 1,3-Dicarbonylverbindungen mit offener Kohlenstoffkette und deren C-Acetylderivate im Gegensatz zu den Hydroresorcinen und deren C-Derivaten unter diesen Versuchsbedingungen wenig beständig sind, so dafs die Isolierung der primären

1) Über das analoge Verhalten von Cyanessigester und Triacetsäurelacton vergl. Dieckmann und Breest (B. 37. 3384 ff).

2) Ann. 278, 225.

3) S. weiteres unter prakt. Versuchsanordnung.

Acetylierungsprodukte entweder gar nicht oder weniger glatt als bei den Hydroresorcinen gelingt. Beim Acetessigester liefs sich freilich in Übereinstimmung mit den Beobachtungen v. Pechmanns das C-Acetylderivat in reichlicher Menge fassen, jedoch zeigte hier schon bei Zusatz von Alkali eine sofortige Kohlensäureentwicklung, die während des ganzen Prozesses andauerte, dafs neben der normalen Reaktion noch andere, kompliziertere Prozesse herliefen. Deshalb konnte auch durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den Malonester statt des zu erwartenden Acetylmalonesters durch weitergehende Spaltung nur C-Diacetessigester erhalten werden; ähnlich verhielten sich auch Benzoylessigester[1]) und Benzoylaceton, welch letzteres bei diesen Versuchen unter Bildung von Benzoësäure gespalten wurde.

Wie die freien 1,3-Dicarbonylverbindungen selbst verhalten sich auch die fertig gebildeten O-Acetylderivate gegen Essigsäureanhydrid. Wie Versuche mit O-Diacetessigester zeigten, bewirkt Kochen mit Essigsäureanhydrid allein keine Veränderung, während ein Zusatz von etwas Alkali die Bildung von C-Acetylderivat bewirkt, und zwar genügt auch hier ein Zusatz von nur wenig Natriumacetat, um weit mehr als die ihm äquivalente Menge von C-Diacetessigester zu bilden.

Diese Erfahrungen machten es wahrscheinlich, dafs auch die von W. Wislicenus und H. Koerber[2]) beobachtetete Umlagerung von O-Acetylacetessigester in C-Diacetessigester wie bei v. Pechmann nur durch die Mitwirkung von Alkali bedingt sei.

Tatsächlich ergaben die gemachten Versuche, welche freilich bei weit weniger hoher Temperatur (bei ca. 150° gegenüber 200° resp. 250°) ausgeführt wurden, dafs der O-Acetylacetessigester unter diesen Bedingungen bei völligem Alkaliausschlufs unverändert bleibt, während bei Zusatz von etwas Natriumacetat sehr reichliche Mengen von C-Diacetessigester gebildet werden.

Nach allen diesen Versuchsergebnissen nun schien es sich bei der Acetylierung um eine spezifische Alkaliwirkung zu handeln. Weitere Acetylierungsversuche zeigten jedoch, dafs auch andere Agentien einen ähnlichen Effekt hervorbringen konnten.

Claisens interessante Beobachtungen[3]), wonach aus 1,3-Dicarbonylverbindungen und Säurechloriden in Gegenwart von Pyridin und tertiären Basen glatt O-Acetylderivate gebildet wurden, legten die

---

1) Bernhard, Über die Isolierbarkeit des Acetylbenzoylacetessigesters A. 282, 171.

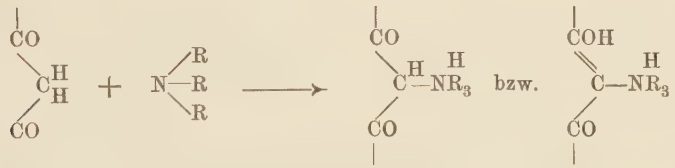
2) Ber. 34, 218, 3768 (1901).

3) Claisen und Haase, Ber. 33, 1242 (1900).

Vermutung nahe, dafs auch bei unseren Versuchen diese tertiären Basen eine Rolle spielen könnten. Die Erwartung, dafs nämlich die Mitwirkung dieser Körper O-Acetylierung herbeiführen hönnte, hat sich nur teilweise bestätigt. Beim Acetessigester wird wirklich meiner Erwartung gemäfs die Bildung von O-Acetylderivaten durch die Gegenwart tertiärer Basen erhöht. Bemerkenswert ist nur, dafs sich Pyridin als viel wirksamer erwies als Dimethylanilin und Chinolin.

Überraschend dagegen war bei der Acetylierung der Hydroresorcine die Beobachtung, dafs zwar Dimetylanilin und Chinolin ausschliefslich im gleichen Sinne unter Beförderung der O-Acetylierung wirken, dafs aber Pyridin hier ebenso wie Alkali die Bildung von C-Derivat herbeiführt. In der Kälte bewirkt allerdings auch Pyridin lediglich eine Beschleunigung der O-Acetylierung, wenn auch anscheinend in viel höherem Grade als Dimetylanilin und Chinolin. Die gleiche Wirkung wie beim Pyridin fand sich auch bei Tripropylamin, das als wohlfeilstes tertiäres Amin der aliphatischen Reihe gewählt wurde. Ob dieses stark basische Amin auch beim Acetessigester C-Acetylierung herbeizuführen vermag, bedarf noch der Nachprüfung.

Zunächst ist hier die Annahme naheliegend, dafs die Vorgänge auf einer vorübergehenden Salzbildung beruhen und die Verschiedenheit im Reaktionsverlauf auf die mehr oder weniger grofse Basicität der Amine bzw. Acidität der 1,3-Dicarbonylverbindungen zurückzuführen sei.



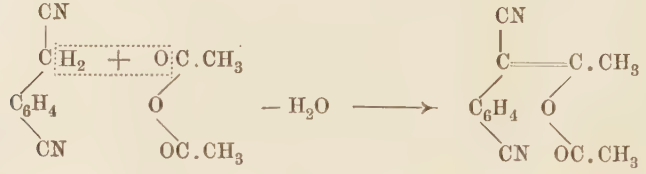
(Pyridin. Tripropylamin.)

Die jedoch von Dieckmann und Breest[1]) gemachten Beobachtungen, dafs nämlich auch Cyanessigester in Gegenwart von Pyridin und Tripropylamin (nicht aber von Dimetylanilin und Chinolin) sehr leicht, sogar schon in der Kälte von Essigsäureanhydrid in C-Acetylderivat übergeführt wird, scheint die Annahme wahrscheinlich zu machen, dafs es sich bei diesen Acetylierungsvorgängen um eine ähnliche Kondensation handelt, wie sie beim Phtalsäureanhydrid

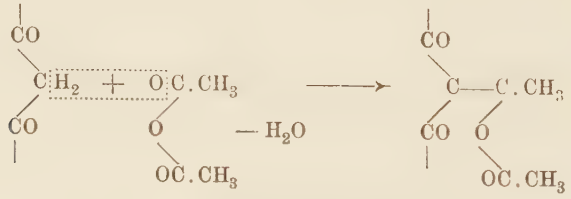
1) Ber. 37, 3384.

mehrfach beobachtet und in einem einzelnen Fall auch beim Essigsäureanhydrid[1]) nachgewiesen wurden.

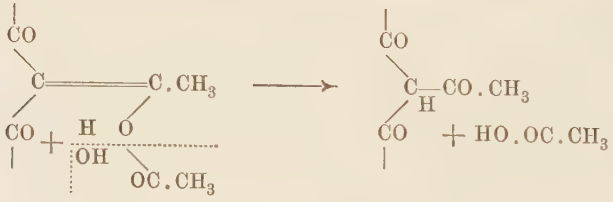
Wie hier aus O-Cyanbenzylcyanid und Essigsäureanhydrid unter Einflufs von Na-Acetat primär das Kondensationsprodukt:



entsteht, so könnte sehr wohl auch die Bildung von C-Acetylderivat bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 1,3-Dicarbonylverbindungen auf eine primäre Kondensation zu Verbindungen vom Typus:



und Zerfall dieser jedenfalls unbeständigen Körper beruhen[2]).



Ein weiteres Kondensationsmittel ganz anderer Art für die Acetylierung von 1,3-Dicarbonylverbindungen fand ich bei Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure. Ein Zusatz von etwas konzentrierter Säure, die nach den interessanten Beobachtungen Thieles

1) In s. Kondensation mit O-Cyanbenzylcyanid (Gabriel und Posner, Ber. 27, 847).

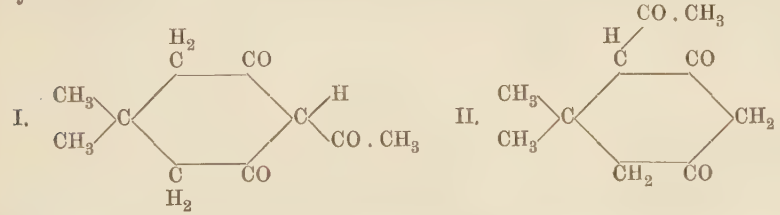
2) In dieser Beziehung ist die Beobachtung bemerkenswert, dafs Methylmalonester auch bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat nicht verändert wird und dafs auch Äthylacetessigester bei analoger Behandlung anscheinend weit beständiger als Acetessigester ist.

die acetylierende Wirkung des Essigsäureanhydrides aufserordentlich erhöht, führt auch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetessigester, wie auch Thiele erwähnt[1]) schon in der Kälte herbei.

Neben dem von Thiele beobachteten O-Acetylderivat entsteht dabei auch C-Acetylderivat in reichlicher Menge und in ähnlicher, wenn auch weniger glatter Weise bewirkt Schwefelsäurezusatz auch bei den Hydroresorcinen Bildung von C-Derivat[2]).

Die nach den besprochenen Acetylierungsverfahren gewonnenen C-Acetylhydroresorcinen (C-Acetyldimethyl- und C-Acetylphenyldihydroresorcin) zeigen im Gegensatz zu den O-Acetylverbindungen stark sauere Eigenschaften und geben intensive Eisenchloridreaktion, sowie charakteristische schwer lösliche Kupfersalze. Anilin führt sie in Monoanilide, Phenylhydrazin in Phenylhydrazone ihrer Phenylpyrazolderivate über. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren werden sie in Essigsäure und Hydroresorcine zurückgespalten, von unterbromigsaurem Alkali und ebenso durch Wasserstoffsuperoxyd zu Glutarsäuren oxydiert. Nach allen diesen Reaktionen mufs es als bewiesen gelten, dafs diese Verbindungen tatsächlich als C-Acetylderivate aufzufassen sind und es erübrigt nur noch die Stellung der Acetylgruppe zu entscheiden.

Von den beiden denkbar möglichen Strukturformeln der Acetyldihydroresorcine

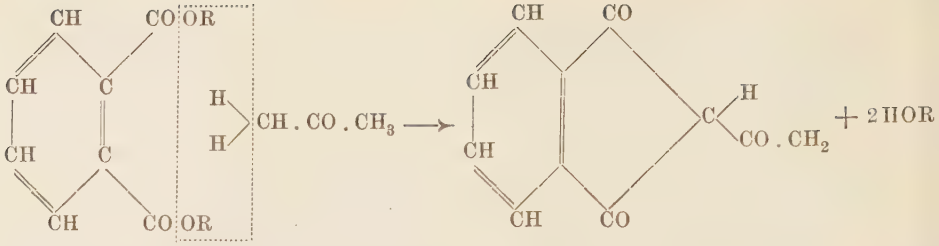


hat Formel I mit intracarbonyler Stellung der Acetylgruppen gröfseren Anspruch auf Wahrscheinlichkeit infolge der deutlich bei ihnen hervortretenden Analogie mit dem nach Schwerin[3]) durch Kondensation von Phtalester mit Aceton entstehenden Acetyldiketohydrinden, bei welchem Körper die intracarbonyle Stellung der Acetylgruppe durch seine Entstehungsweise eindeutig bestimmt ist.

1) Ber. 31, 1247.

2) Auch die von Collie (Journ. chem. Soc. 77, 976) beobachtete Bildung von Dehydracetsäure aus Triacetsäurelacton durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure ist wahrscheinlich als analoge C-Acetylierung aufzufassen (vergl. Mitteilungen Dieckmann und Breest, Ber. 37, 3387)

3) Ber. 27, 104.



Diese Analogie tritt vor allem in der auffälligen Beständigkeit gegen Alkalien hervor, von welchen beide selbst bei energischer Behandlung nicht angegriffen werden.

Für die Formel spricht der weitere Umstand, dafs gerade die für die intracarbonyle CH_2-Gruppe (s. Formel II) der Hydroresorcine charakteristischen Reaktionen, wie die leichte Kondensierbarkeit mit Aldehyden [1]), die glatt verlaufende Kuppelung mit Diazobenzol, die Überführbarkeit in sehr beständige, noch deutliche Säureeigenschaft zeigende Monobromderivate [2]) bei den Acetylderivaten fehlen, während sie bei den analog der Formel II konstituierten Hydroresorcincarbonsäureestern vorhanden sind.

Auch die auffallende Erscheinung, dafs die Acetyldihydroresorcine schwächere Säuren sind, als die Hydroresorcine (erstere werden im Gegensatz zu letzteren aus den Lösungen ihrer Alkalisalze durch Kohlensäure gefällt), läfst auf Formel I schliefsen, da nach den Messungen von v. Schillings und Vorländers [3]) schon der Eintritt der im Vergleich zur Acetylgruppe viel weniger sauren Carbäthonylgruppe an das extracarbonyle Kohlenstoffatom eine wesentliche Acität bewirkt.

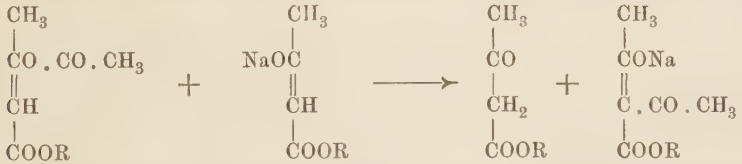
Irgendwelche Andeutung für die Existenz desmotroper Formen konnten nicht gefunden werden. Bei der „Ammoniakreaktion" nach Hantzsch und Dollfus erwiesen sich die Acetylhydroresorcine als echte Säuren.

Der Wunsch, Einblick in den Mechanismus der von mir bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 1,3-Dicarbonylverbindungen beobachteten Reaktionen zu gewinnen, hat mich zu einigen Versuchen über die interessanten, von Claisen [4]) entdeckten Umlagerungen von

1) Vorländer, Ann. 309, 348.
2) Vorländer und Kohlmann, Ann. 322, 245.
3) Ann. 308, 184 ff.
4) L. Claisen und Haase, B. 33, 3778 (1900).

O-Acetylderivaten in die isomeren C-Acetylderivate der 1,3-Dicarbonylverbindungen geführt. Nach den von mir gemachten Erfahrungen schien es nicht ausgeschlossen, dafs auch unter den von Claisen eingehaltenen Versuchsbedingungen das Alkali ähnlich wie bei den von uns beobachteten Vorgängen als Kontaktsubstanz wirken könne. Einige in dieser Richtung angestellte Versuche führten zu der Überzeugung, dafs eine solche Kontaktwirkung hier nicht stattfindet, dafs vielmehr nur die dem angewandten Alkali äquivalente Menge an C-Derivat als Alkalisalz entsteht, welches unter den Versuchsbedingungen nicht mehr umlagernd wirkt. Von Interesse erschien weiter die Frage, ob die Umlagerung der O-Acetylderivate in die C-Acetylderivate als intramolekularer oder als intermolekularer Vorgang aufzufassen sei, oder, anders ausgedrückt, ob die an den Sauerstoff gebundene Acetylgruppe bei der Umlagerung ihren Platz innerhalb des Moleküles wechselt, oder in ein anderes nicht acetyliertes Molekül eintritt.

Beide Ansichten nun haben Vertretung gefunden. Während Claisen annimmt, dafs eine intermolekulare Wanderung der Acetylgruppe vor sich geht, derart, dafs die Acetylgruppe — sei es unter Loslösung aus dem Atomverband des ursprünglichen Moleküls oder unter intermediärer Bildung von Additionsprodukten [1]) — von dem Sauerstoff des einen Moleküls an den Kohlenstoff eines anderen als Alkalisalz vorhandenen wandert im Sinne der Formulierung:



sieht Erlenmayer jun.[2]) gerade in dieser Claisen'schen Umlagerung (und ebenso in der analogen von Wislicenus[3]) beobachteten Umlagerung bei höherer Temperatur) eine wesentliche Stütze für die von ihm vertretene Anschauung, dafs alle derartigen Umlagerungen sich nicht intermolekular, sondern intramolekular vermöge der Bewegungsfähigkeit gleichsam unter einem Gleiten der Radikale innerhalb des Moleküles vollziehen.

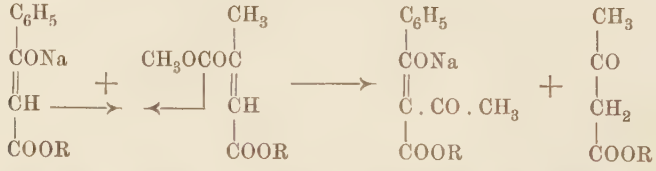
Eine experimentelle Entscheidung zwischen diesen Vorstellungen schien möglich, wenn man auf das O-Acetylderivat einer 1,3-Dicarbonyl-

1) Claisen, B. 36, 3677.

2) Ann. 316, 77.

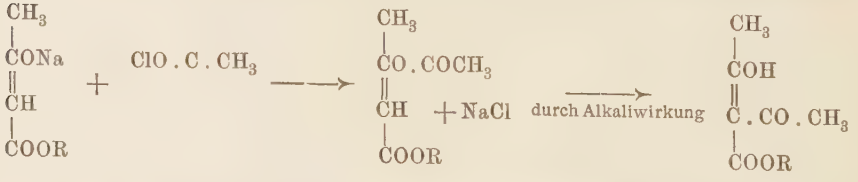
3) Ber. 34, 218 und 3768.

verbindung (z. B. auf O-Acetylacetessigester) das Alkalisalz seiner von ihm verschiedenen 1,3-Dicarbonylverbindung (z. B. Benzoylessigester) einwirken liefs. Verläuft die Umlagerung intramolekular, so müfste der Benzoylessigester unverändert bleiben, tritt aber Benzoylessigester mit in Reaktion und entsteht bei der Umlagerung C-Acetylbenzoylessigester, so kann seine Bildung nur durch intermolekularen Verlauf der Reaktion erklärt werden. Meine Versuche haben in letzterem Sinne entschieden. Das bei Einwirkung von Natriumbenzoylessigester auf O-Acetylacetessigester erhaltene Reaktionsprodukt enthielt neben C-Acetylacetessigester reichliche Mengen von C-Acetylbenzoylessigester (Benzoylacetessigester), der durch Wanderung der Acetylgruppe an den Benzoylessigester entstanden sein mufs.



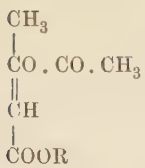
Die weitere Frage, ob diese Wanderung der Acetylgruppe als Loslösung und Wanderung in isoliertem Zustande aufgefafst werden mufs, bleibt offen, wenn auch die Beobachtung analoger Umlagerungen von O-Carbanilidverbindungen in die isomeren C-Derivate durch die Vorstellung einer Wanderung im isolierten Zustande einfacher verständlich erscheint.

Einer experimentellen Prüfung nicht ganz unzugänglich dürfte noch die Frage sein, ob bei der Einwirkung von Säurechloriden auf die Natriumsalze der 1,3-Dicarbonylverbindungen primär, wie Claisen annimmt[1]), O-Acetylderivate entstehen, die dann erst durch Einwirkung noch unangegriffener Natriumverbindungen Umlagerung erfahren.

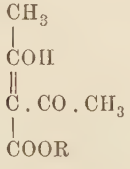


Ist die Reaktion in diesem Sinne zu deuten, so sollte man erwarten, dafs die O-Acetylderivate schon unter analogen Bedingungen Umlagerung erleiden, unter denen bei der Umsetzung zwischen Säurechlorid und Natriumverbindungen C-Derivate entstehen. Es müfste also:

1) Ber. 33, 3778.



bei Anwesenheit von Natriumacetessigester und Acetylchlorid umgesetzt werden in:



Einige Versuche haben nun ergeben, dafs Natriumacetessigester bei niederer Temperatur keine merkliche Umlagerung des O-Acetylacetessigester bewirkt, während beim Eintragen Natriumacetessigester in überschüssiges Acetylchlorid unter Verdünnung mit Äther und guter Kühlung mit Eis (unter den von Claisen[1]) empfohlenen Bedingungen) auch dann reichliche C-Derivatbildung eintrat, wenn das Reaktionsgemisch gleich nach dem Eintragen des Natriumacetessigesters (ohne vorheriges Erwärmen am Wasserbade) verarbeitet wurde.

Interessant wäre eine weitere Prüfung, ob sich durch sorgfältige Verhütung jeder auch lokaler Temperaturerhöhung während der Umsetzung — was nach Claisens Interpretationen zu erwarten ist — die Bildung von C-Diacetessigester zugunsten des O-Acetylacetessigesters herabsetzen bzw. ganz ausschliefsen läfst.

Welche Schwierigkeiten einer alle Einzelbeobachtungen umfassenden Theorie der Acetylierungsreaktionen bei 1,3-Dicarbonylverbindungen entgegenstehen, erhellt am besten daraus, dafs Natriumacetessigester mit Acetylchlorid vorwiegend[2]) C-Derivat, mit Chlorkohlensäureester O-Derivat[3]) bildet, während umgekehrt, Kupferacetessigester mit Acetylchlorid[4]) O-Derivat, dagegen mit Chlorkohlensäureester C-Derivat bildet[5]) (Acetylmalonester). In dieser Beziehung sei die Beobachtung erwähnt, dafs Kupferacetessigester in siedender Essigesterlösung weder auf O-Acetylacetessigester, noch auf Carbäthoxykrotonsäureester umlagernd einwirkt.

1) Ann. 277, 171.
2) Ann. 277, 171.
3) Claisen und Zedel, Ber. 21, 3397.
4) Nef, Ann. 266, 103; 276, 206.
5) Nef, Ann. 266, 110; 276, 201.

Praktische Versuchsanordnung.

Bei den mit Phenyl-i-cyanat angestellten Versuchen wurden die Substanzen in dickwandige Präparatengläser eingeschmolzen. Wo es sich notwendig erwies, wurde im Wasserbade erwärmt.

Von den als Kondensationsmittel erkannten Agentien wurde bei den Versuchen Natriumacetat in Anwendung gebracht und in getrocknetem und fein zerriebenem Zustande zugegeben. Der Zusatz der geringsten Menge führte schon in den meisten Fällen zu einem befriedigenden Resultate.

In den Fällen, in den es sich um völligen Alkaliausschluſs handelte, wurden die Gefäſse vorher sorgfältig mit Salzsäure gereinigt und auch nur Substanzen in möglichst reinem Zustande in Anwendung gebracht. Da es sich zeigte, daſs schon die Alkalität des Natronglases den Reaktionsverlauf beeinfluſste, wurden die Versuche in Röhrchen aus Kaliglas angesetzt. Auch die Anwendung von Phenyl-i-cyanat, dem etwas trockene Salzsäure beigemengt war, konnte als ein jegliche Alkaliwirkung aufhebender Kunstgriff angesehen werden.

Die Isolierung des Reaktionsproduktes geschah durch mehrmaliges Umkristallisieren des entweder zu einem Brei oder zu einer festen Masse erstarrten Reaktionsgemenges.

Bei den Acetylierungsversuchen geschah das Erhitzen entweder im Rohr oder im offenen Gefäſs unter Rückfluſs.

Auch hier muſste, wenn es sich um Alkaliausschluſs handelte, auf Reinheit der Gefäſse und Substanzen groſses Gewicht gelegt werden. Selbst die Anwendung von Tonscherben als Siedesteine muſste vermieden werden, wenn diese nicht vorher mit Salzsäure oder Acetylchlorid gewaschen worden waren. Auch die Anwendung von vorher mit HCl gereinigten Kapillaren aus Kaliglas oder geglühten Platinspiralen statt der Siedesteine hat sich als sehr praktisch erwiesen. Die

nicht unerhebliche Schwierigkeit eines völligen Alkaliausschlusses liefs sich in meist einwandfreier Weise dadurch umgehen, dafs dem Essigsäureanhydrid eine geringe Menge (ca. 1 % seines Gewichtes) an Acetylchlorid zugesetzt wurde. Ein Beweis für die Zulässigkeit dieses Kunstgriffes ist darin zu erblicken, dafs acetylchloridhaltiges Essigsäureanhydrid selbst bei längerem Kochen O-Diacetessigester nicht, C-Acetylacetessigester nur in geringem Grade unter Bildung von Dehydracetsäure veränderte.

Das Reaktionsprodukt wurde, nachdem das Essigsäureanhydrid zum gröfsten Teile abdestilliert oder durch Kochen mit Alkohol zerstört war, im Vakuum fraktioniert. Auch hier war, wenn es sich um Abwesenheit von Alkali handelte, ein sorgfältiges Reinigen der Gefäfse mit Säuren notwendig. Aus den mit Äther verdünnten Destillaten wurden die gebildeten C-Derivate durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung, event. unveränderte Ausgangskörper (Acetessigester usw.) durch Schütteln mit eiskalter verdünnter Natronlauge ausgezogen. Das event. gebildete O-Derivat konnte dann aus der mit Soda und Natronlauge erschöpfend extrahierten Ätherlösung gewonnen werden.

Die C-Derivate brachte man nach dem Wiederabscheiden aus den Sodarückständen durch Fällen mit Schwefelsäure entweder in Substanz oder in Form des Kupfersalzes zur Wägung.

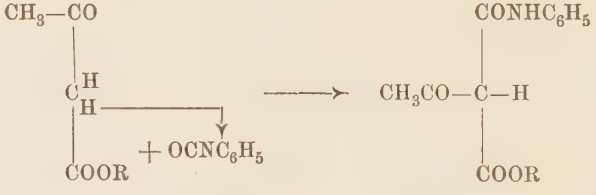
Die Isolierung der C-Derivate als Kupfersalze erwies sich hier in den Fällen als äufserst wertvoll (C-Acetyldimethyldihydroresorcin und C-Acetylphenyldihydroresorcin), wenn sich die Kupfersalze durch ihre schwere Löslichkeit auszeichneten und eine Trennung vom Ausgangskörper vermittelst Soda deshalb nicht möglich war, weil sowohl Ausgangskörper wie C-Derivat in Soda löslich waren.

Experimenteller Teil.

A. Versuche mit Phenyl-i-cyanat.

Acetessigester.

Gelegentlich der Wiederholung des Dieckmann'schen Versuches über Einwirkung von Phenyl-i-cyanat auf freien Acetessigester [1]) zeigte sich sehr deutlich der bedingende Einfluſs des Alkalis auf die Reaktion. Während bei einem unter vollständigem Alkaliausschluſs (wie oben angegeben) angestellten Versuch, wobei dem Phenylcyanat eine Spur trockener Salzsäure zugesetzt wurde, auch beim Erwärmen selbst nach längerer Zeit eine Krystallabscheidung nicht zu beobachten war, leitete eine Spur Natriumacetat die Reaktion langsam ein, welche bei weiterem Zusatz von Natriumacetat wesentlich beschleunigt wurde. Der Körper erwies sich als identisch mit dem Acetylmalonanilidsäureester.

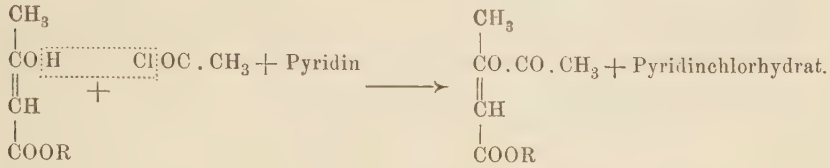


Weiter wurde versucht, ein O-Carbanilid des Acetessigesters darzustellen. Am meisten Aussicht, zu einem O-Carbanilid des Acetessigesters zu gelangen, versprach folgender Versuch:

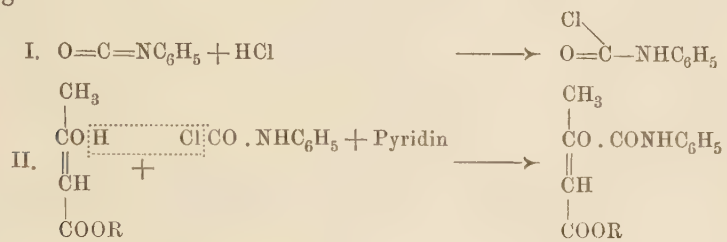
Das durch Addition von Salzsäure an Phenyl-i-cyanat gebildete Chlorformanilin lieſs ich bei Gegenwart von Pyridin auf Acetessigester

1) Dieckmann, Ber. 33, 2002.

einwirken in der Erwartung eines analogen Reaktionsverlaufes wie bei der Darstellung des O-Acetylacetessigesters aus Acetessigester und Acetylchlorid bei Gegenwart von Pyridin[1]).



analog:



Es geschah dies in der Weise, dafs in die in der Kälte mit Salzsäure gesättigte ätherische Lösung von Phenyl-i-cyanat ein Molekül Acetessigester gebracht und allmählich unter Schütteln und Kühlung Pyridin zugetropft wurde. Die Verarbeitung des Reaktionsproduktes geschah in der beschriebenen Weise durch Ausziehen mit Soda und Natronlauge. Hiebei wurde fast aller angewandter Acetessigester unverändert zurückerhalten. Eine O-Carbanilidbildung hatte nicht stattgefunden.

Das C-Carbanilid des Acetessigesters konnte auch noch (wie auch die anderen C-Carbanilide der 1,3-Dicarbonylverbindungen) sehr glatt nach einer anderen Modifikation des Michael'schen Verfahrens dargestellt werden durch Einwirkung von Phenyl-i-cyanat auf Kupferacetessigester in Chloroformlösung.

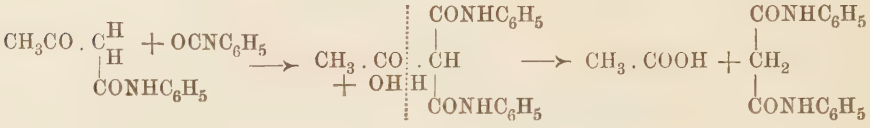
Nach der Hantzsch'schen Ammoniakreaktion erwies sich der Acetylmalonanilidsäureester als wahre Säure[2]). (Enol.)

Anmerkung: In analoger Weise wie Acetessigester reagierte auch unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen das Acetessiganilid.

Gleichmolekulare Mengen von trockenem Anilid und Phenylcyanat wurden im Einschmelzrohr auf 100° erwärmt. Das Anilid ging

1) Claisen, Ber. 33, 1244.
2) Hantzsch, Ber. 35, 336.

in Lösung und bald erstarrte das Ganze zu einer festen Masse. Statt des hier zu erwartenden Acetylmalondianilides wurde nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol ein Körper erhalten, dessen Schmelzpunkt sowie Analysenzahl auf Malonanilid stimmten. Das jedenfalls primär gebildete Acetylmalonanilid scheint infolge nicht genügenden Wasserabschlusses beim Umkristallisieren durch Abspaltung der Acetylgruppe in oben erwähntes Malonanilid übergegangen zu sein:



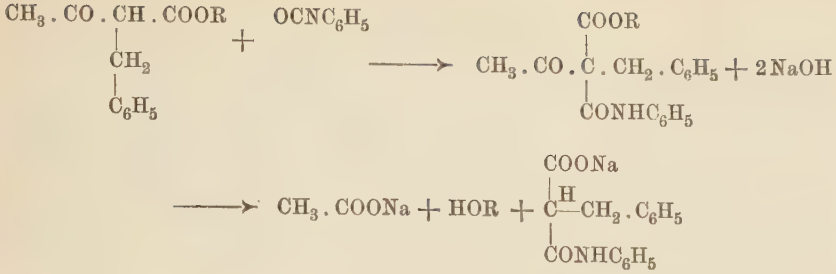
Der Körper schmilzt bei 222°.

0,0905 g Substanz gaben 8,8 ccm N (8° 714,5 mm).
Berechnet für: $C_{15}H_{14}O_2N_2$ 11,02 % N.
Gefunden: 11,03 % N.

Ob bei vorsichtigem Arbeiten unter genügendem Wasserabschlufs das Acetylmalonanilid erhältlich ist, bedarf noch einer weiteren Untersuchung.

Benzylacetessigester.

Die berechneten Mengen des Benzylacetessigesters und Phenyl-i-cyanates wurden im Einschmelzröhrchen zirka 8 Tage lang auf 120° bis 130° erwärmt. Die Masse färbte sich gelb und wurde ölig dickflüssig. Der zu erwartende Acetylbenzylmalonanilidsäureester konnte nicht isoliert werden, wohl aber durch Abspaltung der Acetylgruppe die Benzylmalonanilidsäure. Nachdem das nicht in Reaktion getretene Phenyl-i-cyanat durch Kochen mit absolutem Alkohol zerstört war, wurde das Reaktionsprodukt 3 Stunden lang unter völligem Ausschlufs von Wasser mit 2 Molekülen Natriumäthylat gespalten und hierauf zur Verseifung 2 Stunden lang mit etwa dem halben Volumen Wasser gekocht und ausgeäthert. Die vom Äther abgetrennte Flüssigkeit wurde durch Eindampfen vom Alkohol befreit und eingeengt. Beim Ansäuern mit verdünnter Essigsäure schied sich zunächst ein Öl aus, das nach wenigen Stunden zu einer wachsähnlichen gelbbraunen Masse erstarrte und zum grofsen Teil aus Hydrozimmtsäure bestand. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol wurde ein weifser kristallinischer Körper erhalten vom Sm. 186°.



Die Stickstoffbestimmung sowie die Titration ergaben die für Benzylmalonanilidsäure berechneten Zahlen:

0,1353 g Substanz gaben 6,3 ccm N (9,5° 720 mm),
Berechnet für: $C_{16}H_{15}O_3N$ 5,20 % N,
Gefunden: 5,21 % N.

Titration: 0,0835 g Substanz erforderten in alkohol. Lösung (Indicator: Phenolphthalein):

3,10 ccm $^1/_{10}$ norm. KOH
Ber.: 3,104 „ $^1/_{10}$ „ KOH

0,2353 g Substanz erforderten
8,8 ccm $^1/_{10}$ norm. KOH
Ber.: 8,7 „ $^1/_{10}$ „ KOH

Der Körper ist leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Schwefelkohlenstoff, löslich in Chloroform, Essigäther und Eisessig, ziemlich schwer in Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Beim Schmelzen spaltet derselbe Kohlensäure ab, wobei er in Hydrozimmtanilid (Sm. 97°—98°) übergeht.[1])

Der unter obigen Bedingungen angesetzte Versuch liefert eine nur sehr schlechte Ausbeute (zirka 10 % der Theorie). Weitaus der gröfsere Teil des Verseifungsproduktes bestand aus Hydrozimmtsäure, welche offenbar durch Spaltung und Verseifung des noch nicht in Reaktion getretenen Benzylacetessigesters entstanden war.

Eine weit bessere Ausbeute wurde erhalten, als dem Reaktionsgemisch eine Spur Natriumacetat zugesetzt wurde. Die Reaktion verlief auch hier in wesentlich kürzerer Zeit.

---

1) Ein synthetisch dargestelltes Präparat zeigte nach dem Umkristallisieren aus Ligroin den gleichen Sm. abweichend von den in der Literatur angegebenen Daten über den Sm. 92°. (Hughes, Bl. [2] 25, 745.)

Benzoylaceton.

Das Einwirkungsprodukt von Phenyl-i-cyanat ist bereits von Hoppe dargestellt worden[1]). Als der Versuch unter völligem Alkaliausschlufs wiederholt wurde, konnte selbst beim Erwärmen keine Reaktion beobachtet werden. Nach Zusatz einer Spur Natriumacetat trat unter Erwärmen fast sofort Reaktion ein, die nach ca. 24 Stunden schon vollständig beendet war. (Vergl. die von Hoppe bei diesen Versuchen beobachteten Ungleichheiten im Reaktionsverlauf [Hoppe, Diss. S. 48]).

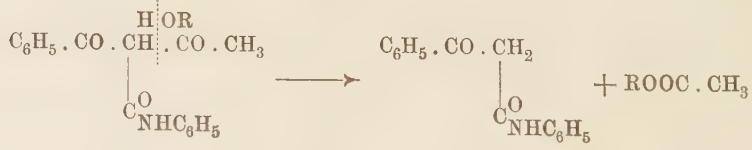
Das Produkt wurde, um eine Spaltung zu vermeiden, vorsichtig in abs. Alkohol umkristallisiert und der so erhaltene Körper schmolz bei 126° im Gegensatz zu Hoppe, der einen Sm. von 112° fand[2]).

Sehr glatt läfst sich das C-Carbanilid des Benzoylacetons auch durch Einwirkung von Phenyl-i-cyanat auf das Kupfersalz des Benzoylacetons in Chloroformlösung darstellen[3]). Nach 8 Tagen war der Geruch nach Phenyl-i-cyanat verschwunden und aus dem Reaktionsprodukt konnte ein Körper isoliert werden, der sich durch seinen Sm. als das C-Carbanilid des Benzoylacetons identifizierte.

Löslichkeit: sehr leicht in Benzol, Chloroform, Essigäther, löslich in Äther, weniger leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. Der Körper liefs sich glatt in alkoholischer Lösung titrieren (Indikator Phenolphthaleïn) und zwar wurden für

0,1070 g Subst. gebraucht 3,85 ccm $^1/_{10}$ norm. KOH
berechnet 3,808 „ $^1/_{10}$ „ „

Zur Spaltung wurde der Körper 8 Stunden lang mit abs. Alkohol gekocht, eingeengt, der sirupdicke Rückstand mit Äther aufgenommen, durch Schütteln mit Soda von den Spuren des unveränderten Benzoylacetonderivates befreit und hierauf mit verdünnter Natronlauge ausgezogen. Beim Ansäuern mit Essigsäure wurde nachweisbar Benzoylessiganilid gefällt, welches, aus heifsem Wasser umkristallisiert, bei 109° schmolz.

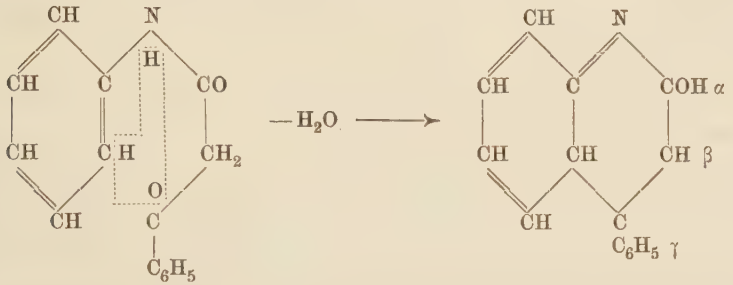


1) Hoppe, Diss. S. 47; vergl. auch Siegfrid, Diss. Leipzig 1901.
2) Hoppe, Diss. 1901, S. 48.
3) Vergl. Acetessigester S. 35.

Entgegen den Angaben Hoppes[1]) wurde also der Körper wesentlich in gleicher Richtung gespalten.

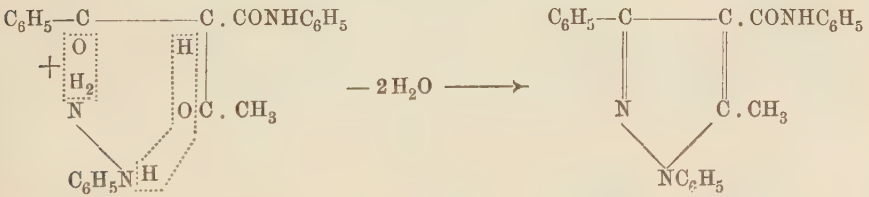
Mit salpetriger Säure bildete sich die in Alkali lösliche gelbe Nitrosoverbindung, welche durch Kohlensäure wieder ausfällt. Eisenchlorid erzeugte blauviolette Färbung.

Erwärmt man das Benzoylessiganilid 3 Stunden lang mit konzentrierter Schwefelsäure am Wasserbade, so fällt beim Verdünnen mit Wasser das Carbostyrilderivat[2]) (γ-Phenyloxychinolin) aus.



Das Rohprodukt wurde in heifser alkoholischer Lösung mit konzentrierter Salzsäure versetzt, wobei das Chlorhydrat ausfiel, welches sich unter Abspaltung von Salzsäure von selbst wieder in das Carbostyrilderivat verwandelte. Der auf diese Weise gewonnene Körper schmolz bei 253°.

Als weitere Bestätigung der Konstitution des Körpers diente die Beobachtung, dafs bei Einwirkung von Phenylhydracin auf das Benzoylacetonderivat das entsprechende Pyrazolderivat entsteht. Hiezu wurde der Körper in Eisessig gelöst und dazu die berechnete Menge Phenylhydracin in Eisessig gebracht. Kurze Zeit am Wasserbade erwärmt, wurde der Eisessig bis auf weniges weggekocht. Beim Zusatz von etwa dem sechsfachen Volumen Wasser fiel ein gelbes Öl aus, das beim Reiben mit dem Glasstabe oder nach längerem Stehen erstarrte und nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol oder Eisessig scharf bei 177° schmolz.



1) Hoppe, Diss. S. 49.
2) Knorr, Ann. 245, 376.

Die Stickstoffbestimmung stimmte auf das Phenylamid der 1,3-Diphenyl-5-Methylpyrazol-4-Carbonsäure.

0,0924 g Subst. gaben 10,00 ccm N (14,5° 716,5 mm)

Gefunden: 11,91 % N

Berechnet für: $C_{23}H_{19}ON_3$ 11,89 % N

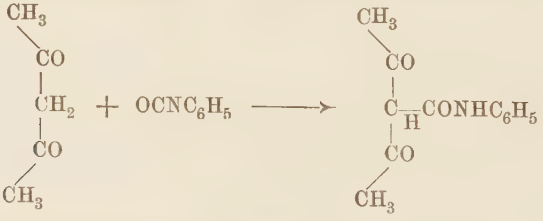
Der Körper kristallisiert aus Alkohol in schwach gelblich grün gefärbten Nadeln, welche in Salzsäure löslich und durch Wasser wieder ausfällbar sind. Der Körper ist sehr leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, löslich in Benzol, Alkohol, Äther, Essigäther, unlöslich in Ligroin.

Nach der Reduktion mit Natrium in alkohol. Lösung gab der Körper die Knorr'sche Pyrazolinreaktion[1]).

Weder durch andauerndes Kochen (10 St.) mit konzentrierter Kalilauge, noch mit konzentrierter Salzsäure in Eisessiglösung konnte der Körper in die bereits bekannte Carbonsäure verseift werden[2]). Zwar konnte mit Chloroform gebildetes Anilin nachgewiesen werden, doch wurde das Anilid zum gröfsten Teil unverändert zurückerhalten.

Bei der Ammoniakreaktion nach Hantzsch und Dollfus erwies sich das Carbanilid des Benzoylacetons als wahre Säure. Der durch trockenes Ammoniak entstehende grünlichgelbe Niederschlag wurde durch verdünnte Schwefelsäure als die Säure zurückerhalten, die mit Eisenchlorid rotviolette (permanganatähnliche Färbung) gab.

Acetylaceton und Phenyl-i-cyanat.



Eine Analogie mit Benzoylaceton zeigt das Acetylaceton. Auch aus den von Hoppe aus Acetylaceton und Phenyl-i-cyanat dargestellten Bisacetessiganilid[3]) konnte in gleicher Weise ein Pyrazolderivat dargestellt werden. Auch hier zeigte sich bei der Dar-

---

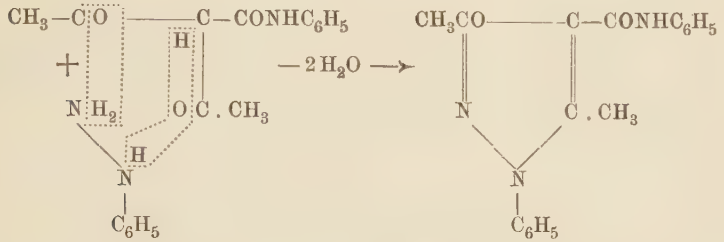
1) Knorr, Ber. 26, 100.

2) Knorr, Ber. 18, 311 und 933.

3) Hoppe, Diss. S. 45. Der Sm. liegt nicht, wie Hoppe angibt, bei 118° bzw. 123°, sondern bei 117°—119°.

stellung des Phenylcyanatderivates der beschleunigende Einfluſs des Alkalis (Natriumacetat) auf die Reaktion, welche bei Hoppe einmal nur unvollständig verlief, ein andermal aber ganz ausblieb[1]).

Das Pyrazolderivat schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 172°.



Phenylamid der 1-Phenyl-3,5-Dimethylpyrazol-4-carbonsäure.

Die Stickstoffanalyse ergab:

0,0793 g Substanz gaben 10,35 ccm N (13° 718 mm)

Gefunden: 14,56 % N

Berechnet für $C_{18}H_{14}ON_3$: 14,44 % N

Auch hier erwies sich durch die Hantz'sche Probe das C-Carbanilid des Acetylacetons als wahre Säure:

Weiſse Fällung, nach Zersetzung mit Schwefelsäure wieder rotviolette Eisenchloridreaktion.

Malonester.

Durch Einwirkung von Phenylcyanat auf Malonester hat Hoppe[2]) den Methenyltricarbonsäureanilidester erhalten. Unter seinen Versuchsproben zeigte sich auch hier eine merkwürdige Ungleichheit. „Während eine z. B. nach einwöchentlichem Erwärmen nur halb erstarrte, eine andere dickflüssig wurde und klar blieb (auch durch Impfen nicht zum Kristallisieren angeregt werden konnte), war bei einer dritten nach zweistündigem Stehen in der Kälte die Reaktion beendet, bei einer vierten unter völlig gleichen Bedingungen zu gleicher Zeit angesetzt erst nach 6 Stunden.“ Eine mehr oder weniger starke Verunreinigung der Gefäſse oder Substanzen scheint auch hier die Ungleichheiten herbeigeführt zu haben.

---

1) Hoppe, Diss. S. 44.

2) Hoppe, Diss. S. 42.

Auch hier zeigte sich deutlich, dafs die Reaktion unter völligem Alkaliausschlufs ausbleibt, durch Zusatz von Alkali (Natriumacetat) eingeleitet wird. Ein Versuch, der unter Zusatz von etwas Natriumacetat angesetzt war, hatte schon nach 20 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur reagiert und die Ausbeute an Kondensationsprodukt war fast quantitativ.

Kupfersalz des Methenyltricarbonsäureanilidesters.

Der auf oben beschriebene Weise dargestellte Methenyltricarbonsäureanilidester wurde in Alkohol gelöst und alkoholische, in der Wärme gesättigte Kupferacetatlösung zugesetzt. Zunächst schied sich die ursprüngliche Substanz wieder aus, durch Erwärmen aber wiederum in Lösung gebracht, fiel das Kupfersalz in fast farblosen Nadeln mit einem Stich ins Grünliche aus. Nachdem zur Entfernung des übrigen Kupferacetats mit Wasser ausgekocht war, wurde in Chloroform gelöst, filtriert und mit Äther das Salz wieder ausgefällt. Bei 120° im Luftbade bis zur Gewichtskonstanz getrocket, zeigte das Salz einen Sm. von 190°. Die Kupferbestimmung ergab:

0,0658 g Substanz lieferte 0,0083 g Cu O.

Gefunden: 10,07 % Cu.

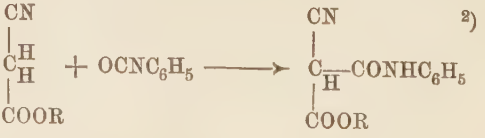
Berechnet: 10,29 % Cu.

Das Salz ist leicht löslich in heifsem Chloroform und kristallisiert beim Erkalten wieder daraus aus, weniger leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, fast ganz unlöslich in Alkohol und Äther. Nach der Hantzsch'schen Probe erwies sich das C-Carbanilid des Malonesters als Pseudosäure.

Anmerkung: Der dem Malonester in seinen Reaktionen sehr nahe verwandte

Cyanessigester

reagiert anscheinend wesentlich schwerer mit Phenyl-i-cyanat, konnte aber nach dem Michael'schen Verfahren (als Natriumsalz in alkohol. Lösung)[1]) in Reaktion gebracht werden, unter Bildung von C-Carbanilid.



1) Journ. f. pr. Ch. 35, 450.

2) Cyanessigsäure, welche unter Abspaltung von Kohlensäure mit Phenylcyanat reagiert, wurde schon von Haller (Centralbl. 1895, II, 442) untersucht.

Aus verdünntem Alkohol kristallisiert der Körper in farblosen kugeligen Nadelbüscheln vom Sm. 140°.

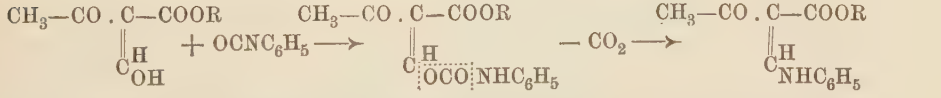
Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Ligroin. Er löst sich in Soda und ist mit Schwefelsäure wieder ausfällbar. Mit Eisenchlorid in alkohol. Lösung gibt er braunrote Färbung.

Die Stickstoffbestimmung ergab die für Cyanmalonanilidsäureester berechneten Zahlen:

0,1097 g Substanz gaben 12,1 ccm N (12,5° 718 mm).
Berechnet für: $C_{12}H_{12}O_3N_2$ 12,07 % N.
Gefunden: 12,22 % N.

Oxymethylenacetessigester.

Der Ester wurde aus dem Kupfersalz dargestellt nach Claisen, Ann. 297, 16 ff., und frisch destilliert mit der berechneten Menge Phenyl-i-cyanat zusammengebracht. Die Masse reagierte selbst bei längerem Erwärmen auf 100° und nach 1 Jahr langem Stehen nicht ohne weiteres. Als man dem Gemenge jedoch eine Spur Natriumacetat zusetzte, begann fast sofort unter Erwärmen eine starke Kohlensäureentwicklung und nach einiger Zeit schon erstarrte das Ganze zu einer roten Kristallmasse. Es wurde in niedrig siedendem Ligroin aufgenommen und vom gebildeten Diphenylharnstoff abfiltriert. Beim Verdunsten des Ligroins schied sich der Körper in grofsen, gelblich gefärbten Kristallen ab. Auf Ton gebracht und bis zur Entfärbung der Kristalle mit Ligroin gewaschen zeigte er den Sm. 45° und erwies sich als Anilidomethylenacetessigester. Es scheint sich bei der Reaktion primär das O-Derivat zu bilden, welches unter Kohlensäureentwicklung das von Claisen[1]) aus Anilin und Oxymethylenacetessigester bereits dargestellte Anilid (Sm. 45° bis 46°) bildet.



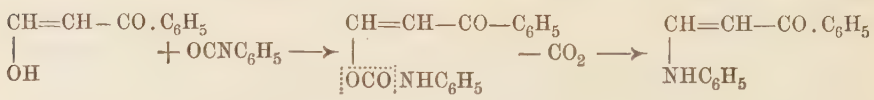
Die Stickstoffanalyse stimmte auf die für das Anilid berechneten Zahlen.

0,1956 g Substanz gaben 11,1 ccm N (20° 718 mm)
Berechnet für: $C_{13}H_{15}O_3N$ 6,01 % N.
Gefunden: 6,12 % N.

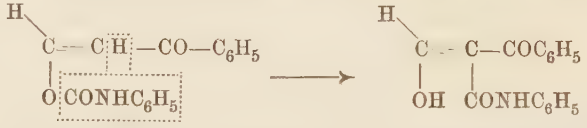
1) Ann. 297, 33.

Der Oxymethylenacetessigester erwies sich nach der Hantzsch-schen Probe als wahre Säure: Momentan dicker, weifser Niederschlag.

Anmerkung: Hoppe hat aus Phenylcyanat und Oxymethylenacetophenon als Nebenprodukt ein dem obigen analoges Anilid erhalten [1]).



Umlagerung des O-Carbanilidooxymethylenacetophenons in das C-Carbanilid (Oxymethylenbenzoylessiganilid).



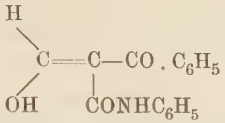
Hoppe hat durch Einwirkung von Phenylcyanat auf das freie Oxymethylenacetophenon das O-Carbanilid erhalten und das analoge C-Carbanilid durch Einwirkung von Phenylcyanat auf das Natriumsalz des Oxymethylenacetophenons [2]).

Es schien von Interesse zu sein, zu untersuchen, ob dieses Sauerstoffderivat durch Umlagerung in das isomere C-Carbanilid übergeführt werden könne. Durch Erhitzen mit Natriumacetat war die Umlagerung nicht zu erreichen, wohl aber nach der Claisen'schen Methode [3]) mit trockener Pottasche in ätherischer Lösung.

Zu diesem Versuche wurde das nach den Angaben Hoppes dargestellte O-Kondensationsprodukt in trockenem Äther mit etwa der berechneten Menge fein gepulverter getrockneter Pottasche und einer Spur Natriumoxymethylenacetophenon unter vollständigem Abschlufs von Feuchtigkeit am Wasserbade gekocht. Nach etwa 3—4stündigem Kochen wurde das Ganze mit eiskalter verdünnter Sodalösung bis zur Erschöpfung durchgeschüttelt. Das von der Sodalösung Aufgenommene wurde mit Schwefelsäure gefällt, in Äther aufgenommen und der ätherische Auszug mit Natriumsulfat getrocknet. Der ätherische Auszug hinterliefs beim Verdunsten ein gelb gefärbtes Öl, welches beim Reiben mit dem Glasstabe kristallinisch wurde und, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bei 90° bis 93° schmolz. Sm. sowie Titration und Stickstoffbestimmung zeigten an, dafs die Umlagerung vor

1) Hoppe, Diss. S. 33.
2) Hoppe, Diss. S. 40.
3) Claisen, Ber. 33, 27.

sich gegangen war und dafs das schon von Hoppe aus dem Natriumsalz mit Phenylcyanat dargestellte isomere C-Carbanilid vorliege.



Ausbeute an Rohprodukt zirka 70 % der Theorie.
Titration: Für 0,0845 g Subst. wurden gebraucht
3,15 ccm $^1/_{10}$ norm. KOH.
Berechnet: 3,161 „ $^1/_{10}$ „ KOH.
Lösungsmittel: Alkohol; Indikator: Phenolphthaleïn.
0,0862 g Subst. gaben 4,2 ccm N (14° 716,5 mm).
Berechnet für: $C_{16}H_{13}O_3N$ 5,24 % N.
Gefunden: 5,39 % N.

Phloroglucindicarbonsäureester.[1])

Das Präparat wurde dargestellt aus Malonsäureester (v. Baeyer und Bally, Ber. 18, 3457).

Das Präparat wurde mit der dreifach molekularen Menge Phenyl-i-cyanat ohne Zusatz von Salzsäure (also nicht unter den für Alkaliausschlufs angewandten Bedingungen) im Einschmelzröhrchen auf 100° erhitzt. Das Ganze ging zuerst in Lösung und bei weiterem Erhitzen erstarrte es zu einer harten Masse. Auch hier zeigte sich wieder der Eintritt der Reaktion als abhängig von der Gegenwart von Alkali. Bei einem Parallelversuch wurde durch sorgfältiges Reinigen des Röhrchens mit Salzsäure und durch Anwendung von mit etwas trockener Salzsäure versetzten Phenyl-i-cyanat jede Spur von Alkali ausgeschlossen. Das Gemenge ging zwar in Lösung, konnte aber selbst beim Erwärmen bis auf 180° nicht zum Erstarren gebracht werden.

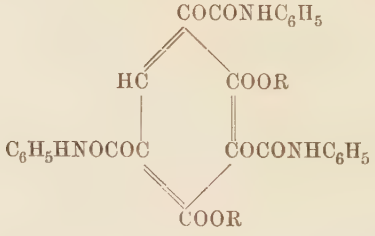
Das Reaktionsprodukt ist in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Nur beim Kochen mit Alkohol geht es allmählich in Lösung und wird jedoch dabei in die Ausgangsprodukte gespalten. Nach zweistündigem Kochen mit abs. Alkohol wurde letzterer abgedampft und mit Äther aufgenommen. Aus der Ätherlösung konnte mit Soda der

---

1) Der früher als Phloroglucin-tri-carbonsäureester angesprochene Körper hat sich nach Untersuchungen von Moore, Journ. chem. 85, 65, als Phloroglucin-dicarbonsäureester, erwiesen; auch meine Untersuchungen deuten auf einen Dicarbonsäureester hin (siehe folgendes).

zurückgebildete Phoroglucindicarbonsäureester ausgezogen und durch seinen Sm. 104° identifiziert werden. Die Ätherlösung hinterliefs beim Abdunsten Phenylurethan, welches durch Einwirkung von Alkohol auf das abgespaltene Phenyl-i-cyanat entstanden war. Nach dem Umkristallisieren zeigte es den richtigen Sm. 51°.

Infolge der Nichtumkristallisierbarkeit und leichten Spaltbarkeit der Substanz mufste daher zur Herstellung von analysenreiner Substanz folgender Weg eingeschlagen werden: Die erstarrte, noch etwas nach Phenyl-i-cyanat riechende Masse wurde fein pulverisiert und zur Entfernung von Phenylcyanat und Carbonsäureester mit wasserfreiem Äther, Ligroin und schliefslich Essigäther bis zum vollständigen Verschwinden der Eisenchloridreaktion im Filtrat gewaschen. Um Spaltung oder Bildung von Diphenylharnstoff zu vermeiden, mufs möglichst rasch und unter Ausschlufs von Feuchtigkeit gearbeitet werden. Der auf diese Weise dargestellte Körper schmolz nach gutem Trocknen im Exsiccator bei 149° und war analysenrein. Die gefundenen Analysenzahlen stimmen mit dem zu erwartenden Phloroglucindicarbonsäureesterderivat analog zu den Moore'schen Untersuchungen überein.



0,2369 g Subst. gaben 0,5504 g CO_2 und 0,1013 g H_2O.
0,1488 g „ „ 8,7 ccm N (8° 719 mm).

Berechnet für $C_{33}H_{29}O_{10}N_3$:	Gefunden:
C 63,16 %	63,36 %
H 4,62 %	4,75 %
N 6,69 %	6,68 %

Die gefundenen Zahlen durch die Atomgewichte dividiert, verhalten sich wie

C H N
32,3 : 29 : 3 (33 : 29 : 3 Theorie)

Die Titration des Ausgangsmateriales deutet auf das Vorliegen eines einbasischen Dicarbonsäureesters hin.

0,1863 g Subst. in Alkohol zur Lösung gebracht,
brauchten 6,90 ccm $^1/_{10}$ norm. KOH (Indicator-Phenolpht.
Für $C_{12}H_{14}O_7$ einbasisch ber. 6,900 „ $^1/_{10}$ „ KOH [1]).

Über die Einwirkung von Phenyl-i-cyanat auf Dimethyl- und Phenyldihydroresorcin.

Die Einwirkung von Phenyl-i-cyanat auf die Hydroresorcine hat Hoppe [2]) schon eingehend beschrieben. Die Sauerstoffderivate entstanden bei wesentlich niedrigerer Temperatur als die Kohlenstoffderivate und sind erstere leicht zurückspaltbar in die Ausgangssubstanzen. Wie schon erwähnt, konnte gezeigt werden, dafs gerade hier die Anwesenheit bzw. völliger Ausschlufs von Alkali die Bildung von O-Derivat und C-Derivat bedinge.

Die Untersuchungen der C-Carbanilide der Hydroresorcine auf ihre Titrierbarkeit ergaben befriedigende Resultate. In alkoholischer Lösung mit Phenolphthaleïn als Indikator liefsen sie sich ziemlich glatt titrieren:

Für 0,3322 g Subst. des C-Dimethyldihydroresorcinderivates
wurden gebraucht 12,80 ccm $^1/_{10}$ norm. KOH,
berechnet 12,82 „ $^1/_{10}$ „ KOH.
Für 0,0958 g Subst. des C-Phenyldihydroresorcinderivates
wurden gebraucht 3,10 ccm $^1/_{10}$ norm. KOH,
berechnet 3,12 „ $^1/_{10}$ „ KOH.

Die Frage über intermolekularen oder intramolekularen Verlauf der Reaktion (siehe Näheres theoretischer Teil), konnte durch folgenden Versuch entschieden werden:

Dimethyldihydroresorcin wurde mit der berechneten Menge Phenyl-i-cyanat unter sorgfältigem Ausschlufs von Alkali im Einschmelzrohr gelinde erhitzt. Man erhielt daraus nach dem von Hoppe beschriebenen Verfahren [3]) das schon bei 104° schmelzende Urethan in guter Ausbeute. Bei längerem Erwärmen des Körpers auf 100° im Einschmelzrohr mit einer Spur Natriumacetat ging dasselbe glatt in das Kohlenstoffderivat über.

---

1) Während der Phloroglucindicarbonsäureester seiner ätherischen Lösung durch Sodalösung entzogen wird, hat er sich bei der Ammoniakreaktion nach Hantzsch und Dollfus, Ber. 35, 245, in Übereinstimmung mit den Angaben dieser Autoren als Pseudosäure erwiesen.

2) Hoppe, Diss. S. 60 und 68.

3) Hoppe, Diss. S. 66.

Ferner wurden gleichmolekulare Mengen von O-Dimethyldihydroresorcinderivat und Phenyldihydroresorcin mit etwas Natriumacetat im Einschmelzrohr über Nacht auf 100° erwärmt. Das Ganze schmolz zu einer roten glasigen Masse zusammen und es hatte sich — wie die weitere Untersuchung ergab — auch das C-Derivat des Phenyldihydroresorcins gebildet.

Das Reaktionsprodukt wurde fein gepulvert und durch fraktioniertes Umkristallisieren aus Alkohol konnte das in kaltem Alkohol fast unlösliche C-Carbanilid des Phenyldihydroresorcins isoliert werden. Sm. 132°.

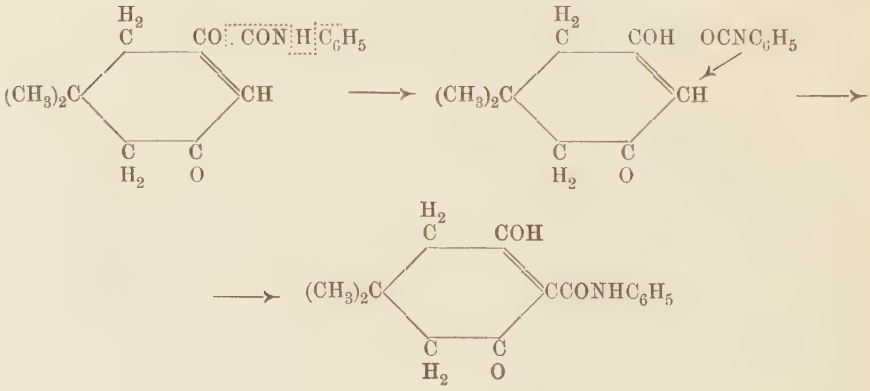
Die Stickstoffanalyse ergab:

0,0515 g Subst. gaben 2,2 ccm N (13,5° 711,5 mm).

Berechnet für $C_{19}H_{17}NO_3$: 4,56 % N.

Gefunden: 4,71 % N.

Durch diesen letzteren Versuch dürfte hinreichend gezeigt sein, dafs beim Erhitzen des O-Derivates unter Alkalieinflufs nicht durch direkte Umlagerung innerhalb desselben Moleküls das C-Derivat zustande kommt, sondern unter Abspaltung von freiem (reaktionsfähigem) Phenyl-i-cyanat, welches eben nach der Abspaltung bei entsprechend hoher Temperatur an den Kohlenstoff wandert.



Ein Versuch, auf Dimethyldihydroresorcin 2 Mol. Phenyl-i-cyanat in Reaktion zu bringen, ergab ein negatives Resultat; 0,5 g Dimethyldihydroresorcin (1 Mol.) wurde mit 1,05 g Phenyl-i-cyanat (2 Mol.) und mit einer Spur Natriumacetat im Einschmelzröhrchen im Wasserbade längere Zeit erhitzt. Nach Öffnen des Röhrchens machte sich

1) Hoppe, Diss. S. 66.

ein starker Geruch nach Phenyl-i-cyanat bemerkbar. Das Ganze wurde zur Entfernung des Phenyl-i-cyanates mit Ligroin digeriert, vom festen abgesogen und bis zum Verschwinden des Phenylcyanatgeruches mit Ligroin gewaschen. Der am Filter bleibende Rückstand wog 0,78 g und zeigte nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol den für das Einwirkungsprodukt aus Dimethyldihydroresorcin und Phenyl-i-cyanat charakteristischen Sm. 93°. Im Filtrat wurde das überschüssige Phenylcyanat als Diphenylharnstoff (Versetzen der Ligroinlösung mit Wasser) nachgewiesen. Es wurden 0,4—0,5 g Diphenylharnstoff erhalten.

Durch Zusatz der berechneten Mengen Kali- und Natronlauge zu den in Alkohol gelösten Substanzen und durch Eindampfen konnten die Kalium- und Natriumsalze der beiden Hydroresorcin-C-Derivate erhalten werden.

Das weifse Natriumsalz des C-Dimethyldihydroresorcinderivates ist in kaltem Wasser ziemlich löslich, leichter in heifsem; 0,2 g Natriumsalz lösten sich in ca. 4 ccm heifsem Wasser; die wässerige Lösung trübt sich beim Stehen; es scheint hiebei eine hydrolytische Spaltung einzutreten; ebenso löst sich das weifse Kaliumsalz leicht und klar in heifsem Wasser, beim Erkalten tritt Trübung ein. Beide Salze sind schon in der Kälte in Alkohol ziemlich leicht löslich; die alkohol. Lösung färbt blaues Lakmuspapier rot. Aus ihren wässerigen Lösungen werden durch die betreffenden Salzlösungen folgende Salze gefällt: blaues Kupfersalz, orangerotes Ferrisalz, blafsgrünes Nickelsalz, weifses Silbersalz, weifses Mercuro- und Mercurisalz, weifses Barymsalz, letzteres in heifsem Wasser löslich.

Das auf gleiche Weise gewonnene Alkalisalz des C-Phenyldihydriresorcinderivates ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. In Alkohol leicht löslich schon in der Kälte.

Die C-Carbanilide erwiesen sich nach der Hantzsch'schen Probe als wahre Säuren: weifse Niederschläge.

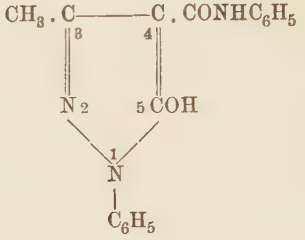
Anmerkung:

Phenylmethylpyrazolon.

Das Präparat wurde nach der von Knorr[1]) beschriebenen Weise dargestellt. Nach zweimaligem Umkristallisieren und scharfem Trocknen im Luftbade bei 100° wurde der Körper mit der berechneten Menge Phenyl-i-cyanat im Einschmelzröhrchen über Nacht am Wasserbade

1) Ber. 16, 2597.

erhitzt. Das Ganze erstarrte zu einer roten glasigen Masse. Beim Öffnen des Röhrchens war der Geruch nach Phenyl-i-cyanat verschwunden. Das Reaktionsprodukt wurde fein gepulvert und nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurde ein weifser Körper erhalten, welcher bei 121°—123° unter Zersetzung schmolz. Die Stickstoffbestimmung ergab die für



1 Phenyl, 3 Methyl-Pyrazolon, 4 Carbonsäureanilid

berechneten Zahlen:

0,0996 g Subst. gaben 12,4 ccm N (11° 721 mm)

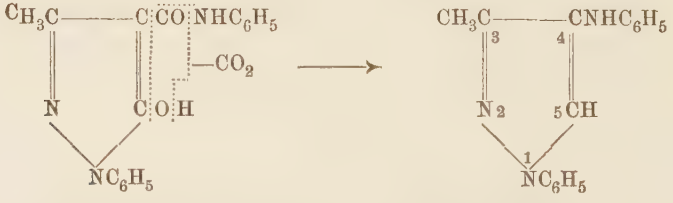
Berechnet für $C_{17}H_{15}O_2N_3$: 14,34 % N,

Gefunden: 14,08 % N.

0,1772 g Subst. gaben 22,3 ccm N (12° 715,5 mm)

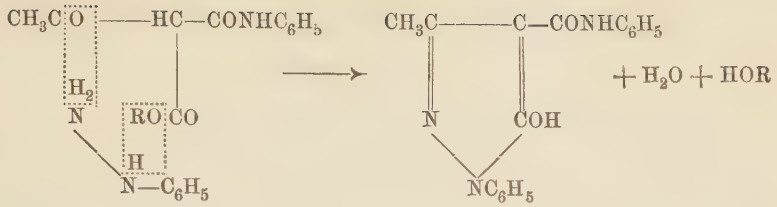
Gefunden: 14,04 % N.

Das Anilid gibt mit Eisenchlorid dunkelbraune Färbung mit einem Stich ins Grünliche; es ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig. Aus Alkohol- und Eisessiglösung durch Wasser ausfällbar. In der Schmelze tritt Zersetzung ein und es resultiert ein Körper, welcher bei 65° schmilzt, jedoch nicht weiter untersucht wurde. (Event. Phenylamid des 1 Phenyl, 3-Methylpyrazols?)

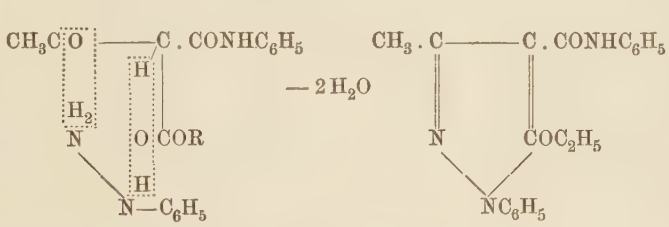


Der Versuch, den oben beschriebenen Körper auch darzustellen durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf den bereits bekannten Acetyl-Malon-Anilidsäureester (aus Acetessigester und Phenylcyanat)[1]) darzustellen,

1) Dieckmann, Ber. 33, 2002.



konnte nicht mit Bestimmtheit als gelungen angesehen werden. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol wurde ein Körper erhalten, welcher ebenfalls bei 122° schmolz, jedoch ohne Zersetzung. Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung; leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig. Die Zahlen der Stickstoffbestimmung lassen eher auf ein entstandenes 1 Phenyl - 3 Methyl - 5 Oxäthylpyrazol - 4 Carbonsäureanilid schliefsen, welches unter Austritt von 2 Mol. Wasser (in der gleichen wie beim Benzoylaceton beschriebenen Weise s. S. 34) unter Bildung eines Pyrazols zustande kam (und nicht unter Alkoholaustritt wie beim Acetessigester)[1]).



Die Stickstoffanalyse ergab:

0,1367 g Subst. gaben 16,5 ccm N (14,5° 710,5 mm)

Berechnet für $C_{19}H_{19}O_2N_3$: 13,09 % N,
Gefunden: 13,21 % N.

Eine Reihe anderer 1,3 - Dicarbonylverbindungen wurde der Einwirkung mit Phenyl-i-cyanat unterzogen, jedoch ohne Erfolg. So wurden negative Resultate erzielt bei: Diacetessigester, Diphenylacetessigester, Benzal-Benzoylessigsäure, Oxalkrotonsäureester, Oxalessigester, Triacetylmethan, Diketohydrinden[2]).

1) Knorr, Ber. 16, 2597.

2) Nach der Hantzsch'schen Probe erwies sich das Diketohydrinden als wahre Säure: feuerroter Niederschlag.

B. Versuche mit Essigsäureanhydrid.

I. Acetessigester.

1. Versuche unter Ausschlufs von Alkali.

Im Kaliglasrohr.

a) In ein in der beschriebenen Weise von Alkali sorgfältig gereinigtes, dickwandiges Rohr aus Kaliglas wurden 40 g Essigsäureanhydrid mit 20 g frisch destilliertem Acetessigester 7—8 Stunden im Schiefsofen bei 140° bis 150° erwärmt.

C-Diacetessigester: In nicht wägbaren Spuren.

Acetessigester: 16,5 g.

Neutrale Produkte: 0,1 g.

Ebenso 10 g Acetessigester mit 20 g Essigsäureanhydrid 12 Stunden lang im Rohr auf 135° bis 140° erhitzt.

C-Diacetessigester: In nicht wägbaren Spuren.

Acetessigester: 9 g.

Neutrale Produkte: 0,3 g Öl (O-Diacetessigester?).

b) Im offenen Gefäfs wurden 10 g Acetessigester mit 20 g Essigsäureanhydrid gekocht.

C-Diacetessigester: 0,2 g.

c) Wie b) unter Zusatz von 2 g Acetylchlorid.

C-Diacetessigester: Nicht nachweisbar. (Etwas Dehydracetsäure [zirka 0,7 g]).

Um dem Einwand zu begegnen, der eventuell primär gebildete C-Diacetessigester könne durch weitere Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid wieder gespalten werden, wurde folgender Kontrollversuch angestellt: 5 g C-Diacetessigester wurden mit 10 g Essigsäureanhydrid und 2 g Acetylchlorid 8 Stunden lang gekocht: Zurückgewonnen: 3,2 g C-Diacetessigester, daneben etwa 1 g Dehydracetsäure.

2. Versuche unter Zusatz von Alkali.

a) 5 g Acetessigester, 10 g Essigsäureanhydrid mit 0,1 g Natriumacetat im offenen Gefäfs 7—8 Stunden gekocht ergaben 1,7 g Kupfer-Diacetessigester.

b) 10 g Acetessigester, 25 g Essigsäureanhydrid und 0,05 g Natriumacetat wurden zirka 7 Stunden im Rohr auf 100° erwärmt; erhalten wurden 2 g Kupfer-Diacetessigester.

c) Mit Kupferacetessigester: 5,5 g Acetessigester, 12 g Essigsäureanhydrid (welches 1 % Acetylchlorid enthielt) wurde mit 1 g Kupfer-

acetessigester zirka 3 Stunden lang gekocht. Die Ausbeute an Kupferacetessigester betrug 3,5 g.

3. Versuche unter Zusatz von tertiären Basen.

a) Pyridinzusatz: 25 g Acetessigester, 60 g Essigsäureanhydrid und 2,5 g Pyridin wurden 7—8 Stunden gekocht.

Erhalten: Kein C-Diacetessigester, zirka 7 g O-Acetylacetessigester. (Sdp. 106° bis 108° bei 11 mm Druck durch Umlagerung nach Claisen ins C-Derivat charakterisiert.)

b) Chinolin respektive Dimethylanilin-Zusatz: 10 g Acetessigester, 25 g Essigsäureanhydrid wurden mit 1,9 g Chinolin (resp. 1,8 g Dimethylanilin) 7 Stunden lang gekocht.

Erhalten zirka $^1/_2$ g O-Acetylacetessigester.

c) Pyridinzusatz bei gewöhnlicher Temperatur: 6,5 g Acetessigester, 12 g Essigsäureanhydrid, 4 g Pyridin (1 Molekül) ergaben nach etwa 15stündigem Stehen zirka 2 g O-Acetylacetessigester.

4. Versuche unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure.

10 g Acetessigester, 20 g Essigsäureanhydrid mit 1 g konzentrierter Schwefelsäure ergaben nach 4stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur zirka 2,5 g C-Diacetessigester, 3 g O-Acetylacetessigester. (Ähnliche Ausbeuten wurden erhalten bei etwa 24stündigem Stehen.)

II. Versuche mit O-Acetylacetessigester.

Der hiebei angewandte O-Acetylacetessigester wurde dargestellt nach Claisen[1]) aus Acetessigester, Pyridin und Acetylchlorid. Hiebei sei bemerkt, dafs bei Anwendung des gewöhnlichen, wasserfreien Pyridins statt des vorgeschriebenen, kostspieligen, aus dem Zinksalz gereinigten Pyridins eine ebenso gute Ausbeute an O-Acetylacetessigester erzielt wurde.

Verhalten beim Erhitzen auf 150° ohne oder mit Essigsäureanhydrid.

a) Ohne Alkali: 5 g Acetylacetessigester wurden im Einschmelzrohr auf 150° 8 Stunden lang erhitzt. Es bildete sich hiebei eine Spur C-Derivat, 4,6 g O-Derivat wurden zurückerhalten.

b) Mit Alkali: 6,8 g O-Acetylacetessigester wurden mit 0,3 g trockenem Natriumacetat 6 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 140° bis 150° erhitzt.

---

1) Ber. 33, 1244.

C-Diacetessigester: 2,1 g.

O-Acetylacetessigester: 3,8 g.

c) Wie a) unter Zusatz von Essigsäureanhydrid: 4 g O-Acetylacetessigester mit 8 g Essigsäureanhydrid 8 Stunden auf 140° bis 150° erhitzt ergaben: Kein C-Diacetessigester, 3,8 g O-Diacetessigester zurückerhalten.

d) Wie c) unter Zusatz von 0,1 g Natriumacetat: 1,5 g C-Diacetessigester.

III. Versuche mit Malonester.

a) Ohne Alkali: 6 g Malonester wurden mit Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang gekocht. Es trat keine Kohlensäureabspaltung ein und der Malonester wurde unverändert zurückgewonnen.

b) Mit Alkali[1]): 10 g Malonester, 20 g Essigsäureanhydrid, 3 g Natriumacetat. Beim Kochen konnte starke Kohlensäureentwicklung nachgewiesen werden. Nach zweistündigem Kochen wurde erhalten: 3 g fast reiner C-Diacetessigester (Sdp. 95° bei 11 mm Druck), identifiziert durch das Kupfersalz. (Sm. 149°).

(Die Kupferbestimmung ergab: 15,46 % Cu, berechnet 15,63 % Cu.) Phenylpyrazolderivat (Sm. 67°, nach Verseifung zur Säure Sm. 200° bis 201°).

Ebenso: 5 g Malonester, 10 g Essigsäureanhydrid, 0,1 g Natriumacetat ergaben nach 2stündigem Kochen zirka 1,6 g C-Diacetessigester. Nach 10stündigem Kochen zirka 1,1 g C-Diacetessigester[2]).

c) Pyridin: 6 g Malonester, 12 g Essigsäureanhydrid und 0,5 g Pyridin: Keine sodalöslichen oder alkalilöslichen Produkte nachweisbar.

IV. Versuch mit Benzoylessigäther.

4 g Benzoylessigäther wurden mit 12 g Essigsäureanhydrid und 0,4 g Natriumacetat 4 Stunden lang gekocht. Während des Kochens war reichliche Kohlensäureentwicklung nachweisbar.

Dem Reaktionsprodukt wurde mit Sodalösung zunächst der Hauptsache nach Benzoësäure entzogen. Weitere Auszüge enthielten Benzoylaceton. (Im ganzen zirka 1,5 g.)

---

1) Methylmalonester wird bei gleicher Behandlung nicht angegriffen. Kohlensäurentwicklung bleibt aus. Methylmalonester nach $5^1/_2$stündigem Kochen fast quantitativ wiedergewonnen. (Aus 5 g wurden 4,2 g zurückerhalten.) Kochen mit Eisessig und trockenem Natriumacetat greift Malonester nicht an.

2) Nach mehrstündigem Kochen mit annähernd molekularer Menge Natriumacetat waren nur noch Spuren C-Diacetessigester nachweisbar, fast alles zersetzt.

(Die Trennung der Benzoesäure vom Benzoylaceton in der Sodalösung geschah in der Weise, dafs die Sodalösung mit Kohlensäure bis zur neutralen Reaktion gesättigt und sodann ausgeäthert wurde. Die auf diese Weise gesättigte Sodalösung gab an den Äther nur das Benzoylaceton ab.)

Auch mit Natronlauge konnte dem ganzen noch eine gröfsere Menge Benzoylaceton entzogen werden. Der neutrale Rückstand enthielt zum gröfsten Teil Acetophenon. (Nachgewiesen durch Kondensation mit Paranitrobenzaldehyd (Wieland, Ber. 37, 1149) als Paranitrobenzylidenacetophenon, Sm. 160°.)

V. Acetylierungsversuche mit Dimethyl- und Phenylhydroresorcin.

Unter Ausschlufs von Alkali entstehen ausschliefslich die neutralen O-Acetylderivate, welche durch direkte Destillation oder durch Zerstörung des Essigsäureanhydrides durch Kochen mit Alkohol und Ausschütteln des in Äther aufgenommenen Reaktionsproduktes mit Sodalösung als neutrale, leicht in Essigsäure und Hydroresorcin rückspaltbare Öle erhalten werden. Ein Zusatz von Dimethylanilin oder Chinolin ändert an dem Resultat der Acetylierung nichts. Der Einfluſs von Alkali, Pyridin (ebenso wirkt Tripropylamin) sei durch folgende Versuche belegt:

1. 3 g Phenyldihydroresorcin, 12 g Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang mit 0,8 g Natriumacetat gekocht. Erhalten: zirka 3 g Rohprodukt des C-Acetylderivates.

1,9 g Phenyldihydroresorcin, 10 g Essigsäureanhydrid und 0,1 g Natriumacetat 10 Stunden lang gekocht. Erhalten: fast 2 g des C-Acetylderivates. 1,9 g Phenyldihydroresorcin, 10 g Essigsäureanhydrid und 0,7 g Natriumacetat 1 Stunde lang gekocht. Erhalten: 1,6 g des C-Acetylderivates[1]).

Kupferacetessigester: 1 g Phenyldihydroresorcin mit 4 g Essigsäureanhydrid und 0,3 g Cu-Acetessigester 5 Stunden gekocht.

Neben neutralem Produkt und unverändertem Phenyldihydroresorcin (0,2 g) 0,3 g Kupfersalz des C-Acetylderivates.

2. 5 g Dimethyldihydroresorcin, 25 g Essigsäureanhydrid, 1,5 g Natriumacetat 6—7 Stunden lang gekocht. Erhalten: 3,7 g C-Acetylprodukt (aus dem Kupfersalz).

1) Ammoniumacetat erzeugt keine C-Derivatbildung, wie folgender Versuch zeigte: 1 g Phenylhydroresorcin, 4 g Essigsäureanhydrid, 0,25 g Ammonacetat. Erhalten: 0,1 g Phenyldihydroresorcin, unwägbare Spuren von Cu-C-Acetylderivat, 0,95 neutraler Rückstand (O-Acetylderivat).

5 g Dimethyldihydroresorcin, 25 g Essigsäureanhydrid, 1 g Natriumacetat 7 Stunden lang gekocht. Erhalten: 4,83 g reines Kupfersalz des C-Acetylderivates.

3. Pyridin[1]): 1 g Phenyldihydroresorcin, 4 g Essigsäureanhydrid, 0,2 g Pyridin 7 Stunden lang gekocht. Erhalten: 0,8 g reines C-Acetylderivat.

4. Tripropylamin: 0,5 g Phenyldihydroresorcin, 3 g Essigsäureanhydrid (Spur Acetylchlorid) und 0,1 g Tripropylamin. Erhalten: 0,5 g C-Acetylderivat.

5. Dimethylanilin resp. Chinolin wie bei 3. Ausschliefslich O-Derivat.

Umlagerungsversuche der O-Acetylderivate in C-Acetylderivate.

1. Durch Erhitzen mit Natriumacetat.

a) Mit Essigsäureanhydrid: 1,3 g O-Acetyldimethyldihydroresorcin, 6,5 g Essigsäureanhydrid, 0,2 g Natriumacetat 7 Stunden lang gekocht. Erhalten: 0,85 g Kupfersalz des C-Acetyldimethyldihydroresorcins.

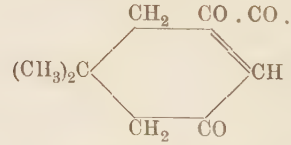
b) Ohne Essigsäureanhydrid: 1 g O-Acetyldimethyldihydroresorcin, 0,1 g wasserfreies Natriumacetat 6 Stunden lang auf 140° erhitzt (vorübergehend 180°). Erhalten: etwa 0,3 g Kupfersalz des C-Acetylkörpers neben etwa 0,15 g Dimethyldihydroresorcin und unverändertem O-Acetylderivat.

2. Durch Erwärmen mit Pottasche (nach Claisen): 2 g O-Acetyldimethyldihydroresorcin mit ca. 7—8 g Pottasche 1 Tag lang in Essigätherlösung am Wasserbade erwärmt. Erhalten neben 0,4 g neutralen Produkten 0,9 g Kupfersalz des C-Acetylderivates. Kupferbestimmung:

0,1529 g Subst. lieferten 0,0282 g CuO.

Berechnet für $Cu(C_{10}H_{13}O_3)_2$ 14,94 % Cu. Gefunden 14,73 % Cu.

O-Acetyldimethyldihydroresorcin.



4 g Dimethyldihydroresorcin wurden unter völligem Ausschluſs von Alkali mit 10 g Essigsäureanhydrid 7 Stunden lang gekocht. Nach

1) In der Kälte wirkt Pyridin ausschliefslich beschleunigend auf die O-Acetylierung ein, ohne Bildung von C-Derivat zu bewirken. 1 g Dimethylhydroresorcin lieferte nach etwa 12stündigem Stehen 1,1 g neutrales O-Acetylderivat.

dem Zerstören des Essigsäureanhydrides durch kurzes Kochen oder längeres Stehen mit Alkohol wurde der Essigäther offen abdestilliert, das übrige im Vakuum fraktioniert. Bei 144° und 18 mm Druck ging der Körper als farbloses, dickflüssiges Öl über (bei 20 mm Druck Siedepunkt konstant 145°). Die Ausbeute an analysenreiner Substanz betrug ca. 3,4 g. (Ein anderesmal wurde aus 4,5 g Ausgangsmaterial erhalten 3,8 g O-Acetylderivat.)

0,1939 g Subst.: 0,4692 g CO_2 und 0,1375 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$: 65,93 % C, 7,69 % H.
Gefunden: 65,95 % C, 7,88 % H.

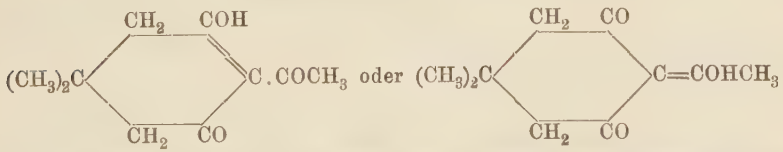
Titration: 0,4490 g Subst. brauchen bis zur bleibenden Rotfärbung mit Phenolphtalein 49,3 ccm $^1/_{10}$ norm. Kalilauge (berechnet 49,33 ccm $^1/_{10}$ Norm. NK [2 Mol.]).

Der Körper reagiert in reinem Zustand neutral, wird aber langsam durch Wasser, schnell durch Alkalien, unter Zerfall in Essigsäure und Dimethyldihydroresorcin gespalten.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat oder durch Erhitzen mit Natriumacetat allein wird das O-Acetylphenyldihydroresorcin in das isomere C-Acetylderivat übergeführt (s. oben). Die gleiche Umlagerung gelingt auch nach der Claisenschen Methode durch längeres Erwärmen mit trockener Pottasche in Essigester oder Ätherlösung (C-Derivat identifiziert durch Cu-Bestimmung des Kupfersalzes s. oben).

Nach längerem Stehen (Aufbewahren im Glas) scheint das O-Acetylderivat allmählich in das C-Acetylderivat überzugehen. Es hatten sich nach ungefähr $^3/_4$ Jahre langem Stehen des Präparates zum Teil Kristalle des C-Acetylderivates abgeschieden.

C-Acetyldimethyldihydroresorcin



wird am besten durch mehrstündiges Kochen von Dimethyldihydroresorcin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Natriumacetat gewonnen. (Angewandte Mengen und Ausbeute s. oben.) Das zugesetzte Natriumacetat geht gar bald in Lösung und schon nach 1 Stunde färbt sich die Flüssigkeit bräunlich (mit grüner Fluorescenz), was sich bis zur Undurchsichtigkeit der Flüssigkeit

steigert. Nach Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrides in der bekannten Weise wurde der Körper durch Ausschütteln des mit Äther verdünnten Acetylierungsgemisches mittelst verdünnter Sodalösung bis zur Erschöpfung (3—4mal) abgeschieden. Seine Trennung von etwa unverändert gebliebenem Dimethyldihydroresorcin gelingt am besten durch Vermittlung seines in Äther fast unlöslichen Kupfersalzes. Schüttelt man die ätherische Lösung des Gemisches tüchtig mit Kupferacetatlösung, so färbt sich anfänglich die ätherische Lösung schön grünblau. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des Kupfersalzes, die erst nach etwa 3 Stunden ganz beendet ist. Aus dem Kupfersalz kann das C-Acetylderivat durch Zerlegen mit Schwefelsäure etc. in reinem Zustand regeneriert werden.

C-Acetyldimethyldihydroresorcin ist in allen organischen Lösungsmitteln zerfliefslich, schwer löslich in Wasser. Infolge der leichten Zerfliefslichkeit in allen Lösungsmitteln ist das Umkristallisieren des Körpers mit Schwierigkeiten verbunden. Am besten läfst es sich auf folgende Weise umkristallisieren: Man löst in mit wenig Wasser verdünntem Eisessig am Wasserbade bei zirka 40° und filtriert. Auf Zusatz von kleinen Eisstücken und gleichzeitiger Abkühlung in einer Kältemischung kristallisiert der Körper in gelblich glänzenden Blättchen vom Sm. 35° bis 36°. Der auf diese Weise erhaltene Körper war analysenrein. Am leichtesten erhält man den Körper absolut rein durch Destillation. Bei 14 mm Druck und 127°—128° geht er als farbloses das Licht stark brechendes, zähes Öl unzersetzt über und erstarrt gar bald zu grofsen, schneeweifsen Kristallen. Sm. scharf 36°. Bei gewöhnlichem Druck siedet der Körper bei zirka 250° unter teilweiser Zersetzung.

0,1948 g Subst. gaben 0,4713 g CO_2 und 0,1307 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$: 65,93 % C, 7,69 % H.

Gefunden: 65,98 % C, 7,45 % H.

Titration: 0,1078 g Subst. brauchten zum Neutralisieren (1 Mol. KOH, Indikator Phenolphtalein):

5,98 ccm $^1/_{10}$ norm. KOH.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$: 5,92 „ $^1/_{10}$ „ KOH [1]).

1) Das durch Eindampfen der titrierten Lösung erhaltene weifse Alkalisalz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Gibt bei Zusatz der betr. Metallsalzlösungen folgende Niederschläge: Ba: schwache Trübung; Fe‴: gelbroter Niederschlag; in mehr Wasser mit gelbroter Farbe löslich; Cu: licht-blauer Niederschlag; Ag: weifser Niederschlag u. a. m. Mit Ammoniak fällt aus der wässerigen oder alkohol. Lösung ein weifser Körper aus, der in mehr Wasser oder Alkohol

Der Körper zeigt stark saure Eigenschaften, wird seiner ätherischen Lösung durch Sodalösung entzogen, aus der alkalischen Lösung durch Übersättigen mit Kohlensäure nur zum Teil abgeschieden. Trockenes Ammoniak erzeugt in der absolut ätherischen Lösung momentane Fällung des Ammoniumsalzes [1]). Durch Kochen mit überschüssigem Alkali wird es kaum angegriffen und auch nach mehrstündigem Kochen mit Barytlösung (1 : 4) unverändert zurückerhalten. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet ziemlich schnell in Essigsäure und Dimethyldihydroresorcin (Sm. 144°).

Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine intensiv gelbrote Färbung, die auch bei starker Verdünnung deutlich hervortritt und zur Erkennung neben Dimethyldihydroresorcin, dessen nicht sehr konzentrierte Lösung von Eisenchlorid kaum merklich gefärbt wird, gute Dienste leistet. Zur Erkennung neben Dimethyldihydroresorcin und Trennung eignet sich am besten das Kupfersalz, das sich beim Schütteln der ätherischen Lösung des C-Acethyldimethyldihydroresorcins mit wässeriger Kupferacetatlösung im Verlauf kurzer Zeit (während welcher die zunächst intensiv blau gefärbte Kupferlösung sich entfärbt [s. oben]), quantitativ abscheidet, während Dimethyldihydroresorcin in Äther gelöst bleibt [2]). Ähnlich scheidet sich das Kupfersalz auch aus einer mit heifs gesättigten, alkoholischen Kupferacetat versetzten alkoholischen Lösung des C-Acetyldimethyldihydroresorcins unter Verblassen der anfangs tiefblauen Lösung erst im Verlauf einiger Zeit in blauen Kriställchen aus. Aus absolutem Alkohol umkristallisiert, schmilzt es bei etwa 260° (beginnt bei 235° sich zu bräunen). Unlöslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol, Äther und Benzol leichter in Chloroform. Aus der heifsen Chloroformlösung kann das Salz mit Äther ausgefällt werden.

0,1137 g Subst. gaben (nach Zersetzung mit etwas Salpetersäure) beim Glühen 0,0209 g CuO.

Berechnet für $(C_{10}H_{13}O_3)_2Cu$: 14,94 % Cu.
Gefunden: 14,70 % Cu.

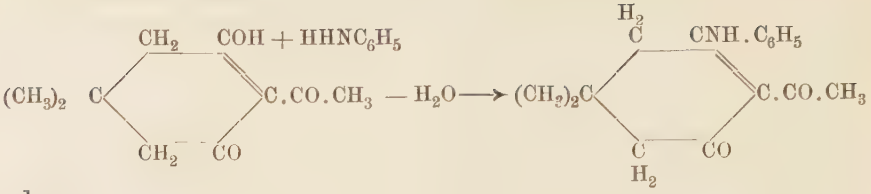
---

löslich ist; wurde nicht näher untersucht. Durch Einleiten von Kohlensäure in die wässerige Alkalisalzlösung entsteht schwache Trübung, die beim Kochen wieder verschwindet.

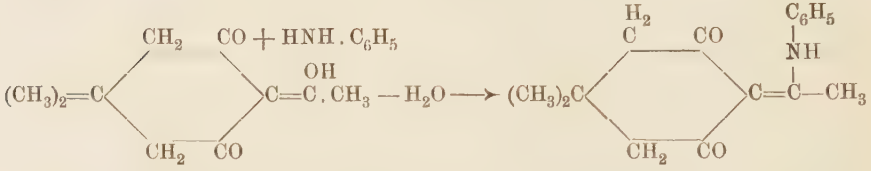
1) Amoniakreaktion vergl. Hanzsch u. Dollfus, Ber. 35, 226 (1902).

2) Zur Erkennung bzw. Trennung der beiden Körper eignet sich auch sehr gut Formaldehyd, welcher nur mit Dimethyldihydroresorcin eine ziemlich schwer lösliche Verbindung eingeht, die sich beim Versetzen der alkohol. Lösung mit Formaldehyd nach einigen Minuten fast vollständig abscheidet.

Das Monoanilid



oder



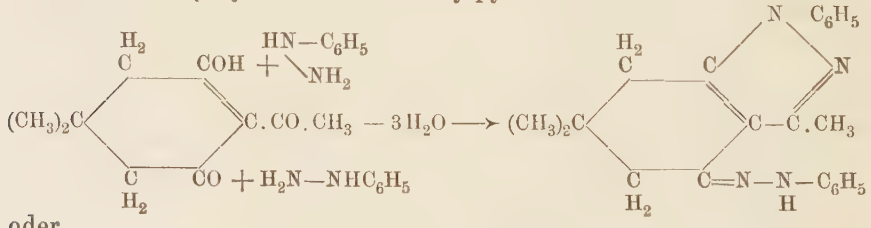
entsteht beim Erwärmen (ca. 2 Stunden am Wasserbade) mit überschüssigem Anilin mit oder ohne Zusatz von Alkohol und wird aus Methylalkohol in schwach gelblichen Nadeln vom Sm. 129°—130° erhalten. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Essigäther, ziemlich leicht in Benzol und Ligroin, schwerer in kaltem Äthyl- und Methylalkohol, kaum löslich in Wasser; löst sich in verdünnter Natronlauge,

0,0690 g Subst. gaben 3,4 ccm N (9° 708,5 mm)

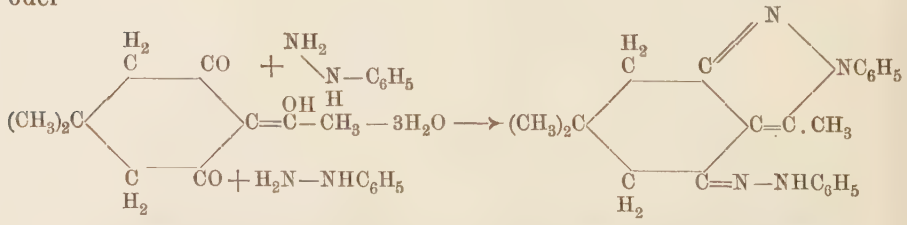
Berechnet für $C_{16}H_{19}O_2N$: 5,45 % N

Gefunden: 5,52 % N

Das Phenylhydrazon des Phenylpyrazolderivates:



oder



C-Acetyldimethyldihydroresorcin wurde mit der berechneten Menge Phenylhydrazin (2 Mol.) in Benzollösung am Wasserbade 2 bis 3 Stunden erwärmt. Beim Erkalten schieden sich einige Kristalle aus, die bei Zusatz von Methylalkohol noch zunahmen. Das abgeschiedene zwei-

mal in Methylalkohol umkristallisiert, schmolz bei 190° (beginnt sich gelb zu färben bei 160°).

0,1534 g Subst. gaben 23 ccm N (13° 712,5 mm).

Berechnet für $C_{22}H_{24}N_4$: 16,29 % N.

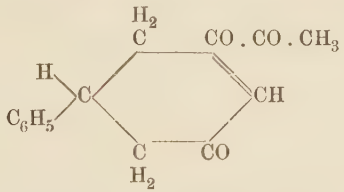
Gefunden: 16,59 % N.

Einfacher konnte der Körper auch in kalter alkohol. Lösung dargestellt werden. Beim Stehen über Nacht schied er sich in reichlicher Menge aus. Fast farblose Kristallnadeln, welche bei längerem Stehen an der Luft sich gelb färben. Schwer löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, leichter in heifsem, kaum löslich in Wasser; ziemlich leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, Eisessig, schwer in Ligroin.

Wird von konz. Schwefelsäure mit intensiver Blaufärbung gelöst und gibt nach Reduktion mit Natrium und Alkohol deutlich die Knorr'sche Pyrazolinreaktion (tiefblau).

Auch mit Hydroxylamin und Semicarbazid scheint das C-Acetyldimethyldihydroresorcin Verbindungen einzugehen, wie einige flüchtige Versuche zeigten.

O-Acetylphenyldihydroresorcin.



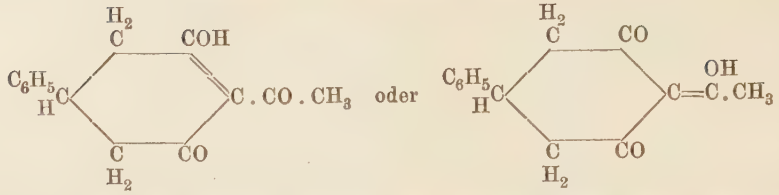
Es wurde in gleicher Weise wie das O-Acetylderivat des Dimethyldihydroresorcins als dickflüssiges, neutrales Öl erhalten, das bei 200° und 14 mm Druck nicht ganz unzersetzt destillierte. (Geruch nach Essigsäureanhydrid.) Auf seine Reindarstellung wurde wegen seiner aufserordentlich leichten Spaltbarkeit (unter Rückbildung von Phenyldihydroresorcin) verzichtet. Eine Titration ergab ein annähernd stimmendes Resultat.

0,2890 g Subst. erforderten zur Neutralisierung (resp. Bleiben der Rötung von Phenolphtalein) 24,5 ccm $^1/_{10}$ norm. KOH.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_3$: 25,32 ccm $^1/_{10}$ norm. KOH.

Der Körper verhält sich vollkommen analog wie O-Acetyldimethyldihydroresorcin. Wird wie dieses beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Alkali (Natriumacetat) oder Pyridin, auch Tripropylamin, in das C-Derivat übergeführt (siehe oben).

C-Acetylphenyldihydroresorcin.



Phenyldihydroresorcin wurde in gleicher Weise wie Dimethyldihydroresorcin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 3—4 Stunden lang gekocht. Die Flüssigkeit färbte sich braun mit grüner Fluorescenz. Der Körper kann durch Ausziehen mit Soda und Umkristallisieren aus Alkohol am bequemsten rein dargestellt werden; lange, farblose Nadeln von Sm. 104°. Er ist leicht löslich in Äther, sehr leicht in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

0,1403 g Subst. gaben 0,3764 g CO_2 und 0,0783 H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_3$: 73,05 % C und 6,08 % H.

Gefunden: 73,17 % C „ 6,20 % H.

Titration: 0,2201 g Subst. brauchten zur Neutralisation (resp. bleibender Rotfärbung von Phenolphtalein) 9,35 $^1/_{10}$ norm. KOH.

Berechnet: 9,71 $^1/_{10}$ norm. KOH.

Der Körper ist löslich in Alkalilauge und kohlensaurem Alkali, wird durch Kohlensäure zum gröfsten Teil wieder ausgefällt; die aufserordentliche Beständigkeit gegen Alkalien zeigten folgende Versuche an:

a) C-Acetylphenyldihydroresorcin wurde einen Tag lang mit Natriumäthylat (2 Mol.) gekocht, unverändert zurückerhalten.

b) 0,5 g C-Acetylphenyldihydroresorcin wurden mit 3 g kristallisierten Baryumhydroxyd und 12,5 ccm Wasser im Einschmelzrohr 3 Stunden lang auf 160° erhitzt[1]). Beim Verarbeiten wurde das unveränderte Produkt fast quantitativ (0,48 g) zurückerhalten.

Durch unterbromigsaures Alkali wird der Körper in der Kälte langsam, schnell beim Erwärmen zu β-Phenylglutarsäure (Sm. 138°) oxydiert[2]).

Titration: 0,1283 g Subst. brauchten zur Neutralisierung (Indicator Phenolphtalein) 12,05 ccm $^1/_{10}$ norm. KOH.

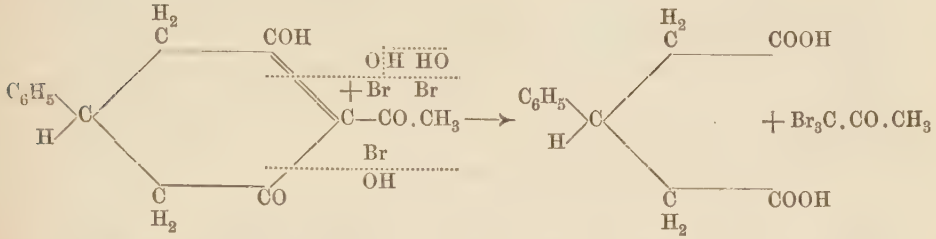
Berechnet: 12,21 ccm $^1/_{10}$ norm. KOH.

---

1) Vergl. Vorländer, Ann. 294, 272.

2) Auch durch unterchlorigsaures Alkali.

Die Isolierung des als primäres Oxydationsprodukt zu erwartenden Dibromacetons gelang nicht.



Es wurde allerdings ein dem Bromoform ähnlich riechendes Öl isoliert, welches bei 0° noch nicht erstarrte (Dibromaceton oder Bromoform?). Auch die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in sodaalkalischer Lösung führt in der Wärme zu β-Phenylglutarsäure.

C-Acetylphenyldihydroresorcin wurde mit der berechneten Menge $^1/_{10}$ norm. Alkalilösung in Lösung gebracht und dazu die berechnete Menge Brom zugetropft (nach Brühl); sofort trübte sich die Flüssigkeit milchig und schied ein braunes Öl ab, das in der Kälte nach einigen Stunden fest wurde. Nach dem Absaugen in Benzol gelöst und mit Ligroin wieder ausgefällt, wurde ein Körper erhalten, der bei 60° sich zu bräunen beginnt und bei 74° schmilzt; leicht löslich in Äther und Alkohol. Die Ätherlösung scheidet beim Zusatz von Jodkalium Jod aus. Mit Kupferacetatlösung färbt sich die Ätherlösung allmählich blau, das offenbar hier vorliegende Bromderivat wurde noch nicht näher untersucht. Analog den Dibromderivaten der Hydroresorcine[1]) gibt es sein Brom sehr leicht ab und verhält sich wie ein Unterbromigsäureester.

Die Alkalisalze des C-Acetylphenyldihydroresorcins hinterbleiben beim Eindampfen ihrer neutralen Lösungen als farblose, kristallinische Pulver, die sich in Wasser leicht lösen. Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes trübt sich beim Stehen an der Luft, beim Einleiten von Kohlensäure in die wässerige Lösung wird die Säure zum gröfsten Teil gefällt, geht jedoch beim Austreiben der Kohlensäure durch Kochen wieder in Lösung[2]).

1) Vorländer und Kohlmann, Ann. 322, 245.

2) Durch folgende Metallsalzlösungen werden gefällt: Ba: geringe Trübung; Ag: dicker, weifser Niederschlag; Cu: hellblauer Niederschlag; Fe‴: orangegelber Niederschlag, in Wasser mit gelbroter Farbe löslich; Fe″: eiergelber Niederschlag; Hg′ u. Hg″: weifser Niederschlag; Ni: blafsblaugrüner Niederschlag; Pb: weifser, dicker Niederschlag.

Das Kupfersalz, ebenso wie das C-Acetyldimethyldihydroresorcin zur Abscheidung und Charakterisierung geeignet, bildet ein graublaues, in Alkohol, Äther und allen anderen organischen Lösungsmitteln fast unlösliches Kristallpulver. Darstellung des Salzes aus reinem C-Acetylphenyldihydroresorcin in Äther gelöst durch Schütteln mit Kupferacetatlösung etc. (siehe oben Cu Acetyldimethyldihydroresorcin) Sm. nicht unter 260°.

0,1367 g Subst. gaben 0,0205 g CuO.

Berechnet für $(C_{14}H_{13}O_3)_2$ Cu: 12,19 % Cu.

Gefunden: 11,98 % Cu.

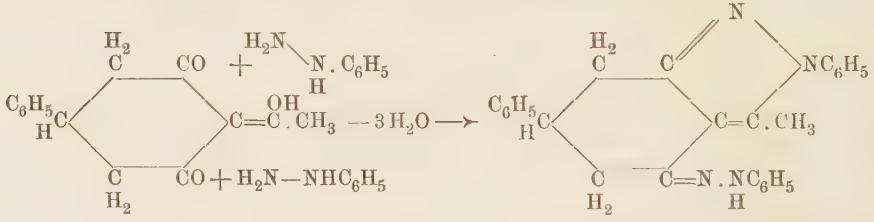
Das Monoanilid scheidet sich aus der alkohol. Lösung der Komponenten nach kurzem Erwärmen in fast farblosen Nadeln aus vom Sm. 124°—125°. Ein Dianilid konnte nicht erhalten werden. Löslichkeit und Verhalten wie beim Anilid des C-Acetyldimethyldihydroresorcins.

0,0959 g Subst. gaben 4,2 ccm N (11° 712,5 mm).

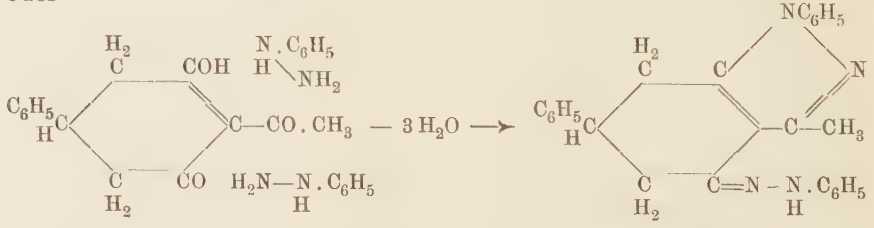
Berechnet für $C_{20}H_{19}O_2N$: 4,59 % N.

Gefunden: 4,89 % N.

Das Phenylhydrazon des Phenylpyrazolderivates:



oder



Es wird durch Erwärmen des C-Acetylphenyldihydroresorcins mit überschüssigem Phenylhydracin in essigsauerer alkoholischer Lösung in farblosen Kristallen erhalten. Schmilzt (nach Gelbfärbung gegen 150° bei 176°—180°). Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit dunkelgrüner Farbe; die mit Alkohol und Natrium reduzierte Substanz gab die Knorr'sche Pyrazolinreaktion nur vorübergehend und wenig deutlich (Blaufärbung).

0,1315 g Subst. gaben 0,3839 g CO_2 u. 0,0720 HO_2.
0,0789 g „ „ 10,5 ccm N (14,5° 716 mm).
Berechnet für $C_{26}H_{24}N_4$: 79,52 % C, 6,16 % H, 14,32 % N.
Gefunden: 79,62 % C, 6,13 % H, 14,53 % N.

Löst sich in Methyl- und Äthylalkohol ziemlich schwer in der Kälte, leicht in der Wärme. Sehr leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Essigäther, Eisessig, Benzol, weniger leicht in Ligroin.

Oxim: C-Acetylphenyldihydroresorcin und Hydroxylaminchlorid (1 Mol.) in alkohol. Lösung wurde 2 Stunden am Wasserbade erwärmt; nach dem Abdampfen des Alkohols wurde mit etwas Soda versetzt; es bildete sich graue Schmiere, die fest wurde. Der Körper wurde nicht weiter untersucht.

C-Acetyldiketohydrinden

wurde nach Schwerin[1]) durch Kondensation von Phtalsäureester mit Aceton dargestellt und zeigte schon bei vorläufiger Prüfung weitgehende Analogien mit den C-Acetyldihydroresorcinen. Wie diese ist es mit Phenolphtalein titrierbar.

0,1468 g Substanz erforderten: 7,9 ccm $^1/_{10}$ norm. KOH.
Berechnet für $C_{11}H_8O_3$: 7,87 „ $^1/_{10}$ „ KOH.

Es wird von Alkalien selbst bei längerem Kochen nicht angegriffen. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung intensive gelbrote Färbung, Kupferacetat fällt ein in allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliches, giftiggrünes Kupfersalz, das normale Zusammensetzung zeigt. Der Sm. liegt nicht unter 270°.

0,1007 g Subst. gaben 0,0179 g CuO.
Berechnet für $(C_{11}H_7O_3)_2$ Cu: 14,53 % Cu.
Gefunden: 14,21 % Cu.

Mit Diazobenzolchlorid läfst es sich analog den C-Acetyldihydroresorcinen nicht kuppeln (im Gegensatz zu Diketohydrinden)[2]).

1) Ber. 27, 104 (1894).

2) Die Kuppelungsversuche mit Diazobenzolchloridlösung ergaben folgende Resultate: Acetylphenyldihydroresorcin: keine Abscheidung.
Acetyldimethyldihydroresorcin: keine Abscheidung.
Acetyldiketohydrinden: keine Abscheidung.
Phenyldihydroresorcin: momentan gelber Niederschlag.
Diketohydrinden: momentan Niederschlag.
Dimethyldihydroresorcincarbonester: momentan gelber Niederschlag.
Natriumdiketohydrindencarbonsäureester: kein Niederschlag.
Die Kuppelung erfolgte bei allen den Körpern, bei welchen die CH_2-Gruppe intakt ist.

Abweichend von dem C-Acetyldihydroresorcin verhält sich Acetyldiketohydrinden gegen salpetrige Säure.[1])

Durch Eindampfen der neutralen Lösungen können die gelben Alkalisalze erhalten werden. Im Gegensatz zu den Acetyldihydroresorcinen wird das C-Acetyldiketohydrinden aus seiner gelb gefärbten Alkalilösung durch Kohlensäure nicht (oder nur spurenweise) abgeschieden, besitzt also die bei den Pentamethylenderivaten mehrfach beobachtete gröfsere Acidität. Die beobachtete Beständigkeit des Diketohydrindens steht im Widerspruch zu den Angaben Schwerins, die auch sonst der Nachprüfung bedürftig erscheinen.

---

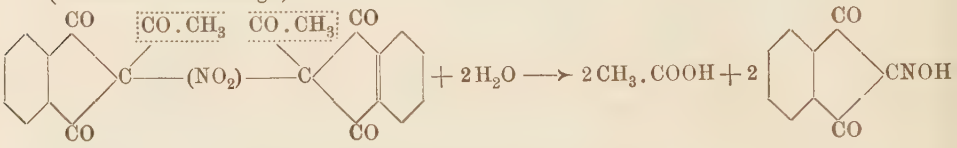
1) Folgende Körper wurden mit neutraler Lösung unter guter Kühlung mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt:

Phenyldihydroresorcin: gelber Niederschlag.

Acetylphenyldihydroresorcin: es schied sich unverändertes C-Acetylderivat aus.

Acetyldiketohydrinden: gelber Körper, der bei zirka 80° unter Zersetzung schmilzt; Eisenchloridreaktion; schwer löslich in Alkohol.

(Bisnitrosoverbindung?)



Diketohydrindencarbonsäureester: hellgelber Niederschlag.

Anhang.

Versuche, die Claisen'sche Umlagerung der O-Acetylderivate des Acetessigesters in die isomeren C-Acetylderivate betreffend.

I. Umlagerung von O-Acetylacetessigester unter Anwendung von weniger als der berechneten Menge Alkali.

a) 8 g O-Acetylacetessigester (ca. $^1/_{20}$ Mol.) wurden in einer absol. ätherischen Lösung von 0,1 g ($^1/_{230}$ Mol.) Natrium und 1 g Acetessigester unter sorgfältigem Abschlufs von Feuchtigkeit ca. 7 Stunden am Rückflufskühler erwärmt. Erhalten: ca. 1 g C-Diacetessigester (etwa die dem angewandten Natrium äquivalente Menge), 0,7 g Acetessigester und 5,5 g O-Acetylacetessigester.

b) Wie a) unter Anwendung von Natriumstaub ohne Zusatz von Acetessigester. 9 g O-Acetylacetessigester mit 0,4 g Natriumstaub in absol. ätherischer Lösung. Nach etwa 16stündigem Kochen unter Rückflufs erhalten: 1,9 g C-Diacetessigester, 0,8 g Acetessigester, 6 g O-Acetylacetessigester.

II. Umlagerung von O-Acetylacetessigester unter Einwirkung von Alkali in Gegenwart von Benzoylessigester.

1. Zu einer aus 1,1 g Natrium und 9 g Benzoylessigester (1 Mol.) in ca. 20 ccm absol. Äther erhaltenen Suspension von Natriumbenzoylessigester wurden 8 g O-Acetylacetessigester gegeben und ca. $4^1/_2$ Stunden am Rückflufskühler erwärmt, wobei sich das anfänglich farblose Salz allmählich gelb färbte und zum Teil in Lösung ging. Aus der ätherischen Lösung des aus dem Reaktionsprodukt durch verdünnte Schwefelsäure abgeschiedenen freien Esters liefsen sich durch wiederholtes Ausziehen mit eiskalter Sodalösung ca. 8 g eines in Soda mit gelber Farbe löslichen Öles isolieren. Bei der Fraktionierung

von etwa 6 g dieses Oles im Vakuum bei 16 mm Druck ging etwa $^1/_4$ der Gesamtmenge bei 102—105° (C-Diacetessigester) über; dann stieg die Temperatur schnell und bei 170—180°[1]) destillierten ca. 3 g eines Öles, das alle Eigenschaften des Benzoylacetessigesters zeigte[2]). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer alkoholischer Lösung wurde ein Phenylpyrazolderivat[3]) vom Sm. 120°, beim Schütteln mit Kupferacetatlösung ein nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 223° schmelzendes Kupfersalz[4]) erhalten, das den für Kupfer-Acetylbenzoylacetessigester berechneten Kupfergehalt ergab.

0,1744 g Subst.: 0,0257 g CuO.

Berechnet für $(C_{13}H_{15}O_4)_2$ Cu: 11,91 % Cu.

Gefunden: 11,77 % Cu.

Zur weiteren Identifikation des Benzoylecaressigesters[5]) wurde zur Spaltung 2 Stunden mit Wasser am Rückflufskühler gekocht. Das Reaktionsprodukt mit Wasserdämpfen übergetrieben. Zur Trennung des event. gebildeten Benzophenons vom Benzoylaceton im Destillat wurde aus Äther aufgenommen und mit eiskalter Sodalösung ausgezogen. Das mit Schwefelsäure daraus gefällte Öl konnte zwar (jedenfalls infolge nicht genügender Reinheit) nicht zum Erstarren gebracht werden, erwies sich jedoch durch den charakteristischen Geruch als Benzoylaceton.

In analoger Weise wurden 9 g Benzoylessigester, 8 g O-Diacetessigester mit $1^1/_2$ Mol. geglühter, feingepulverter Pottasche (statt des Natriums) mit ca. dem gleichen Volumen absolutem Äther ca. 2 Tage lang am Wasserbade erwärmt. Auch hier schied sich gar bald ein zitronengelber Niederschlag aus. Das durch Schütteln mit Soda und Fraktionieren (170—180°, 16 mm Druck) isolierte Öl wurde in das Kupfersalz übergeführt und zeigte den für Kupferacetessigester charakteristischen Sm. 223°. Ausbeute 3—4 g Benzoylacetessigester. Dafs der gebildete Benzoylacetessigester nicht etwa unter Umsetzung des aus O-Acetylacetessigester primär gebildeten C-Diacetessigesters mit Benzoylessigester zustande kam, konnte durch folgenden Versuch klar gelegt werden:

In Benzoylessigester ($^1/_{30}$ Mol.) mit zirka dem doppelten Volumen absoluten Äther wurde die entsprechende Menge Natrium gelöst (0,7 g)

1) Vergl. Claisen, 172—175° bei 19 mm Druck.
2) v. Pechmann, Ber. 25, 1046 (1892). Claisen, Ann. 291, 69.
3) Knorr und Blank, Ber. 18, 312 (1885).
4) v. Pechmann, Ber. 25, 1046 (1892).
5) Ber. 18, 2132.

und mit der berechneten Menge C-Diacetessigester $^1/_2$ Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt. Der Benzoylessigester wurde zum gröfsten Teil zurückerhalten.

III. Versuche über Einwirkung von Natriumacetessigester auf O-Acetylacetessigester.

1. Die aus 13 g Acetessigester und 2,3 g Natriumstaub in absolut ätherischer Lösung erhaltene Suspension vom Natriumacetessigester wurde unter Kühlung mit Eis innerhalb etwa 5 Minuten in 17 g O-Diacetessigester eingetragen. Das nach $^1/_4$ Stunde verarbeitete Gemisch lieferte fast 16 g O-Diacetessigester zurück. C-Diacetessigester war nicht nachweisbar.

2. Wie 1. nach ca. $1^1/_2$stündigem Stehen verarbeitet. Resultat wie bei 1.

3. Wie 1. nach $^1/_4$stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflufskühler verarbeitet: ca. 3 g C-Diacetessigester, 4,8 g O-Acetylacetessigester zurückerhalten. (Angewandt: 6,5 g Acetessigester, 1,1 g Natrium, 8,5 g O-Acetylacetessigester.)

IV. Einwirkung von Natriumacetessigester auf Acetylchlorid.

Die ätherische Suspension von aus 2,3 g Natrium und 16 g Acetessigester erhaltenem Natriumacetessigester wurde unter Eiskühlung in mit seinem doppelten Volumen Äther verdünntes Acetylchlorid eingetragen. Nach 20 Minuten langem Stehen unter Eiskühlung verarbeitet: 1,2 g neutrales Öl, ca. 8 g C-Diacetessigester.